

การเตรียมแก้วสีแดงทับทิมโดยใช้ทองคำเปลวด้วยวิธีเซลฟ์สไตรกิง

นายเมธีกุล เจียรวัฒนานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF GOLD RUBY GLASS USING GOLD FOIL BY SELF-STRIKING METHOD

Mr Mateekul Jiarawattananon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมแก้วสีแดงทับทิมโดยใช้ทองคำเปลวด้วยวิธีเซลฟ์ สไตรกิง
โดย	นายเมธีกุล เจียรพัฒนานนท์
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริชนันว์ เจียมศิริเลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.เทพีวรรณ จิตรวัชร โกมล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริชนันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.เทพีวรรณ จิตรวัชร โกมล)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนากร วาสนาเพชรพงศ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.กนิษฐ์ ตะปะสา)

เมธีกุล เจียรวัฒนานนท์ : การเตรียมแก้วสีแดงทับทิมโดยใช้ทองคำเปลวด้วยวิธีเซลฟ์สไตรกิง.
(PREPARATION OF GOLD RUBY GLASS USING GOLD FOIL BY SELF-STRIKING
METHOD) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริชนว์ เจียมศิริเลิศ, อ.ที่
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร.เทพีวรรณ จิตรวัชรโกมล, 98 หน้า.

แก้วสีแดงจากทองชนิดเกิดสีแดงได้ด้วยตัวเอง (เซลฟ์สไตรกิง) ได้รับการพัฒนาเพื่อให้ได้แก้วสีแดงจากทองที่ไม่ต้องใช้กระบวนการทางความร้อนอีกครั้งหนึ่งในการทำให้เกิดสีแดง ซึ่งนอกจากจะเป็นการลดการใช้พลังงานแล้วยังทำให้สามารถควบคุมเฉดสีแก้วให้มีความสม่ำเสมอมากขึ้น แก้วตั้งต้นที่มีส่วนประกอบของ 71.29 SiO_2 , 10.89 CaO , $10.89 \text{ Na}_2\text{O}$, 0.99 PbO , $5.94 \text{ K}_2\text{O}$ โดยน้ำหนัก ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสม อุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อนที่เหมาะสมต่อการเกิดสี และความเค้นที่เกิดจากกระบวนการขึ้นรูปต่อการเกิดสี ปัจจัยที่มีผลต่อสีเหล่านี้ได้ทำการศึกษาควบคู่กับการศึกษาจลนศาสตร์ของปรากฏการณ์เซลฟ์สไตรกิง เพื่อใช้กำหนดอุณหภูมิและเวลาในการให้ความร้อนแก่แก้ว และวิธีการขึ้นรูปที่เหมาะสม เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้ง่ายขึ้น จากการศึกษาพบว่าสามารถพัฒนาให้ได้แก้วสีแดงชนิดเซลฟ์สไตรกิงด้วยการใช้ซิลิเนียมไดออกไซด์ประมาณ 50-100 ส่วนในล้านส่วน และ คาร์บอนประมาณร้อยละ 0.1-0.2 โดยน้ำหนัก เป็นสารตัวเติมเพื่อใช้เป็นตัวรีดิวซ์และเป็นตัวควบคุมสภาวะรีดอกซ์ในแก้ว งานวิจัยนี้ใช้ทองในรูปทองคำเปลวที่สามารถผลิตและหาได้ง่ายในประเทศไทย ทดแทนการใช้สารประกอบทางเคมีของคลอไรด์ที่มีราคาแพง โดยใช้ประมาณ 200-450 ส่วนในล้านส่วน ในเบื้องต้นพบว่าแก้วสามารถเกิดเป็นสีแดงได้โดยเกิดรีดิวซ์สีแดงทั่วทั้งชิ้นงาน จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนต่อการเกิดสี พบว่าแก้วเมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมงแก้วเปลี่ยนเป็นสีม่วงและสีน้ำเงินตามลำดับ และมีความเค้นตกค้างภายในค่อนข้างมาก ปัจจัยที่ส่งผลให้เกิดสีที่ไม่พึงประสงค์คือการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงหรือนานและความเค้นตกค้างที่สูงเกินไป ผลจากการศึกษาทางจลนศาสตร์ของการเกิดสีเซลฟ์สไตรกิงของแก้วใน แท่นความร้อน ด้วยเครื่อง ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตร โฟโตมิเตอร์ ทำให้การกำหนดอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบอ่อนเหมาะสมมากขึ้น ส่งผลให้เกิดความสม่ำเสมอของเฉดสีแดงในแก้วผลจากเทคนิคการทดสอบความเค้นตกค้างในแก้วได้รับการศึกษาด้วยเครื่องวัดความเค้นที่แสดงเป็นภาพ ของแบบแผนการกระจายความเค้นภายในแก้วและสีที่เกิด ภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้แก้วสีแดงสม่ำเสมอคือแก้วสูตรที่ 9 เทลงตรงกลาง ให้มีการเกิดสีที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และอบอ่อนที่ 570 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ระหว่างการเย็นตัว

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2552..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5072430423 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS: GOLD RUBY GLASS / SELF-STRIKING COLOR / RED COLOR GLASS / GOLD FOIL / GOLD FLAKE

MATEEKUL JIARAWATTANANON: PREPARATION OF GOLD RUBY GLASS USING GOLD FOIL BY SELF-STRIKING METHOD. ADVISOR: ASSIST.PROF. SIRITHAN JIEMSIRILERS Ph.D., CO-ADVISOR: TEPIWAN JITWATCHARAKOMOL, Ph.D., 98 pp.

The self-striking gold ruby glass was developed in order to obtain a red color glass without an additional heat treatment. The purpose is to reduce the energy consumption and to stabilize the shade of color. The base glass composition of 71.29 SiO₂, 10.89 CaO, 10.89 Na₂O, 0.99 PbO, 5.94 K₂O (in wt. %) was used in this study. The effect of additive contents, annealing temperature and time, residual stress in the forming process and kinetic of self-striking mechanism were investigated. Additive agents used in this study were SeO₂ 50-100 ppm as a reducing agent, C 0-0.2 %wt as a redox controller. The gold carrier which was doped in the amount of 200-450 ppm was gold foils which are so common in Thailand instead of the expensive gold (iii) chloride. In the preliminary test, a stripe of uneven red color in glass was detected. The study of the effect of temperature and time in the annealing process indicated that after 1 and 2 hours of annealing at 600 °C, the color of glass turned into purple and blue, respectively due to the high residual stress. The residual stress caused the shifting of the absorption peak of gold nanoparticles which resulted in the unwanted colors. The kinetic of self-striking mechanism was studied by UV-VIS spectrophotometer accompanied with a heating stage in order to determine a precise annealing schedule and to increase the uniformity of the red color in self-striking glass. The effect of pouring technique on the residual stress was study by Strain imaging polarimeter. The result in stress distribution pattern shows relation between internal stress and striking color. The best condition to produce uniform color self-striking gold ruby glass is the glass no.9 pours at the center of a sample and striked at 650°C for 1 hr and annealing at 570 °C for 30 minutes during cooling schedule.

Department: Materials Science Student's Signature.....
 Field of Study: Ceramic Technology Advisor's Signature.....
 Academic Year: 2009 Co-Advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ต้องขอขอบคุณ ความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินการวิจัย จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับ ความอดทน คำแนะนำ แนวทางการดำเนินงานวิจัย การแก้ปัญหาในงานวิจัย และคำปรึกษาต่างๆ และผลักดันให้มีโอกาสได้ไปเสนอผลงานวิชาการทั้งในระดับประเทศ และในระดับนานาชาติ

ดร.เทพีวรรณ จิตรวัชโกมล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม สำหรับ คำแนะนำ แนวทางการดำเนินงานวิจัยที่ละเอียดมากขึ้น เปิดโอกาสในการเรียนรู้การใช้งานอุปกรณ์วิทยาศาสตร์จำนวนมากในกรมวิทยาศาสตร์บริการ พัฒนาแนวทางการเขียนผลงานวิจัย และการนำเสนอผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ ทุนวิจัยและทุนการศึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนากร วาสนาเพียรพงศ์ หนึ่งในกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับ คำแนะนำ และการแก้ปัญหาระหว่างดำเนินงานวิจัย และคำปรึกษาทางด้านวิชาการในส่วนของผู้ตรวจอะลูมินาครุซิบิล อีจูนไฟ และอีกมากมาย

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านสำหรับการตรวจแก้ไขรูปเล่ม และคำแนะนำวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ที่สนับสนุนทุนการศึกษา และการนำเสนอผลงานวิชาการภายในประเทศ

ขอขอบพระคุณทุน โครงการความร่วมมือในการผลิตนักวิจัยและพัฒนาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัย และการนำเสนอผลงานวิชาการในต่างประเทศอย่างต่อเนื่อง

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, ดร.พิชญ์รัตน์ อินทร์เอื้อและ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรมวิทยาศาสตร์บริการ เอื้อเฟื้อ อะลูมินา AM-21 และอุปกรณ์และเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์จำนวนมาก

นายอภิรัฐ ชีรภาพิเศษพงษ์, นาย เอกราช รุจิก้าโมทย์, นายชนากร เทพามาตย์, นายบุญเหลือ เสงถาวรชัย, นาย เอกรัฐ มีชูวาส และเจ้าหน้าที่อีกหลายท่านที่มีความเชี่ยวชาญอุปกรณ์ต่างๆ ในกรมวิทยาศาสตร์บริการ สำหรับคำปรึกษา ความช่วยเหลือในการใช้งานอุปกรณ์เพื่อทำการทดลองอย่างละเอียดรอบคอบ

ขอบคุณพี่น้อง และเพื่อนๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ สำหรับกำลังใจ และคำปรึกษาเล็กๆน้อยๆ สุดท้าย กราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่และครอบครัว ที่ดูแล อบรม สั่งสอนและให้กำลังใจมาตลอด

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. หลักการและเหตุผล.....	1
1.2. วัตถุประสงค์.....	2
1.3. ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4. ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1. สารตัวเติมที่ใช้ในการผลิตแก้วสีแดงทับทิมจากทอง.....	4
2.2. การเกิดสีโดยอนุภาคคอลลอยด์.....	5
2.3. การเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกทองคำต่อสีของแก้ว.....	12
2.4. แก้วสีใสจากทองและแก้วสีไม่พึงประสงค์จากทอง.....	14
2.5. อิทธิพลของความเค้นในเนื้อแก้วต่อสีของ Gold Ruby Glass.....	15
2.6. การเปลี่ยนแปลงความหนืดของแก้วตามอุณหภูมิและการอบอ่อนแก้ว.....	17
2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	18
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	25
3.1. ส่วนที่ 1 การวิเคราะห์สมบัติแก้วตั้งต้น (Base glass) และหาปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง.....	25
3.1.1. การเลือกสูตรแก้วและการเตรียม Base glass.....	25
3.1.2. การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและความหนืดของ Base glass.....	26
3.1.3. การศึกษาค่ารีดอกซ์ที่แปรเปลี่ยนตาม ปริมาณคาร์บอนที่เติมต่อสีของแก้ว.....	28
3.1.4. การวิเคราะห์สมบัติของแก้วสีแดง.....	29
3.2. ส่วนที่ 2 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อการเกิดสี ในแก้วสีแดงทับทิมจากทองชนิด Self-striking.....	30

3.2.1.	การเตรียมแก้วสีแดง.....	30
3.2.2.	การวิเคราะห์สมบัติของแก้วสีแดง	33
3.2.3.	การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อสีของแก้ว.....	34
3.3.	ส่วนที่ 3 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อน ต่อสีที่เกิดในแก้วสีแดง	35
3.3.1.	การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของทองในแก้วด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscope).35	
3.4.	ส่วนที่ 4 การศึกษาจลน์ศาสตร์ของการเกิดสี และอิทธิพลจากเทคนิคการขึ้นรูปด้วย วิธีต่างๆต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง.....	35
3.4.1.	การศึกษาจลน์ศาสตร์ของการเกิดสีแดงของแก้วแบบ Self-striking.....	35
3.4.2.	การศึกษาอิทธิพลจากเทคนิคการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ ต่อการเกิดสีแดงของแก้วแบบ self-striking	36
บทที่ 4	ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	41
4.1.	ส่วนที่ 1 ผลการวิเคราะห์สมบัติแก้วตั้งต้น (Base glass) และหาปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง	41
4.1.1.	ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน และความหนืด (Viscosity) ของ Base glass	41
4.1.2.	ผลการทดลองเบื้องต้นของการศึกษาปริมาณสารตัวเติม ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ แก้วสีแดงทับทิมจากทองชนิด Self-striking.....	43
4.1.3.	ผลการวิเคราะห์ทองในแก้วโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ด้วยแสงซินโครตรอน	47
4.2.	ส่วนที่ 2 ผลการศึกษาปริมาณสารตัวเติมต่อการเกิดสี ในแก้วสีแดงทับทิมจากทองชนิด Self-striking	47
4.2.1.	ผลการศึกษาการละลายตัวของทองลงในแก้วด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง	53
4.3.	ส่วนที่ 3 ผลของอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อน ต่อสีที่เกิดขึ้นใน Gold ruby glass.....	54
4.3.1.	ศึกษาการกระจายตัวของความเค้นในชิ้นงานแก้ว เมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน	56
4.3.2.	ผลการวิเคราะห์ทองในแก้วโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ด้วยแสงซินโครตรอน	57
4.3.3.	ผลการตรวจสอบสัณฐานของอนุภาคนาโนของทอง ในแก้วด้วย Scanning Electron Microscope (SEM).....	58

4.3.4.	การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค และลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคนาโนของทองในเนื้อแก้วด้วย Transmission Electron Microscope (TEM)	60
4.3.5.	การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืน หรือสเปกตรัมการส่องผ่านของชิ้นงานแก้วสีแดง.....	62
4.3.6.	ผลการวัดสี L*a*b*	64
4.3.7.	ผลการศึกษา Redox ในแก้ว	66
4.4.	ส่วนที่4 ผลการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสี และอิทธิพลจากการเทคนิคการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง	68
4.4.1.	ผลการศึกษาอิทธิพลของความเครียดในเนื้อแก้วต่อสีของ Gold Ruby Glass.....	75
4.4.2.	การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนพลาสมอนของแก้วสีแดง	80
4.4.3.	วัดค่า L*a*b*	82
4.4.4.	ผลการศึกษา Redox ในแก้ว	84
4.4.5.	ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนในแก้วด้วยเทคนิค DSC/TG	86
บทที่ 5	สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	89
5.1.	สรุปผลการวิจัย.....	89
5.2.	ข้อเสนอแนะ	91
	รายการอ้างอิง	92
	ภาคผนวก	94
	ภาคผนวก ก.....	95
	ผลการตรวจวัดดัชนีหักเหของแก้ว gold ruby glass	95
	ภาคผนวก ข.....	96
	ผลของอุณหภูมิในการบอบอ่อนต่อสีของแก้ว.....	96
	ภาคผนวก ค.....	97
	ผล XRF ทองคำเปลว	97
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	98

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 สูตร Base glass ที่ใช้ในการทำแก้วสีแดง	25
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตัวเติมในแก้วสูตรต่างๆเพื่อศึกษาผลของปริมาณ C ต่อสีที่เกิด	29
ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารตัวเติมชนิดต่างๆ ในแก้วทั้ง 21 สูตร	32
ตารางที่ 4.1 สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน อุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว และอุณหภูมิอบอ่อนของแก้ว Base glass	42
ตารางที่ 4.2 ค่า Redox ในเนื้อแก้วที่ได้จากการคำนวณ เมื่อเติมคาร์บอนในปริมาณต่างๆ	44
ตารางที่ 4.3 ปริมาณสารตัวเติมในแก้วสูตรต่างๆเพื่อศึกษาผลของปริมาณ C ต่อสีที่เกิด	44
ตารางที่ 4.4 แก้วสูตรต่างๆที่นำไปทำการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติ	55
ตารางที่ 4.5 ค่าความเค้น (Normalized stress) สูงสุดในแก้วที่ใช้อุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อนแตกต่างกัน	57
ตารางที่ 4.6 สีที่ปรากฏและความยาวคลื่นที่ดูดกลืนของแก้วสีแดง	64
ตารางที่ 4.7 แก้วสูตร 6, 7, 8 ที่สภาวะในการอบอ่อนต่างๆและสีที่ปรากฏ	66
ตารางที่ 4.8 แก้วสูตร 6, 7, 8 ที่สภาวะการอบอ่อนแตกต่างกัน และปริมาณเปอร์เซ็นต์ Fe^{3+} ในแก้ว	68
ตารางที่ 4.9 พิจารณาดูดกลืนพลาสมอนที่ความยาวคลื่นต่างๆของแก้วสูตรต่างๆ	74
ตารางที่ 4.10 พิจารณาดูดกลืนที่เวลาต่างๆของแก้วสูตร 9 ที่อุณหภูมิ $650^{\circ}C$ เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิห้อง	75
ตารางที่ 4.11 ค่า L^*, a^*, b^* ของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ	82
ตารางที่ 4.12 ค่า L^*, a^*, b^* ของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเทลงตรงกลางเหมือนกัน ภายใต้สภาวะการอบอ่อนต่างกัน	84
ตารางที่ 4.13 แก้วสูตร 3 ที่ขึ้นรูปต่างกัน และอบอ่อนที่อุณหภูมิ $570^{\circ}C$ 30 นาที และปริมาณเปอร์เซ็นต์ Fe^{3+} ในแก้ว	85
ตารางที่ 4.14 แก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปแบบเทลงตรงกลาง และ อบอ่อนที่อุณหภูมิ $650^{\circ}C$ 30 นาที, 1, 2 ชั่วโมง และ $570^{\circ}C$ 30 นาทีและปริมาณเปอร์เซ็นต์ Fe^{3+} ในแก้ว	86

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 ความสัมพันธ์ของสถานะเลขออกซิเดชันของธาตุกลุ่มต่างๆ
และปฏิกิริยารีดอกซ์ในแก้วสีแดง5

ภาพที่ 2.2 สีของอนุภาคทองคำนาโนเปลี่ยนตามขนาดและมุมมองของแสงตกกระทบ.....6

ภาพที่ 2.3 (บน) อันตรกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีต่ออนุภาคทรงกลมขนาดนาโนของโลหะ
ไดโพลที่ถูกเหนี่ยวนำจะสั่นเฟสเดียวกับสนามไฟฟ้าของแสงที่ตกกระทบ9

ภาพที่ 2.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน
ของอนุภาคทรงกลมขนาดนาโนของทอง
และทรงกระบอก และ สีที่เกิดในตัวกลางที่เป็นน้ำ9

ภาพที่ 2.5 ระบบสี $L^*a^*b^*$ ของแก้ว gold ruby glass10

ภาพที่ 2.6 แผ่นทองคำเปลวของฟาราเดย์11

ภาพที่ 2.7 ทองคอลลอยด์ของฟาราเดย์.....12

ภาพที่ 2.8 อนุภาคขนาดนาโนของทองคำให้สีแดงเมื่อรูปร่างเป็นทรงกลม
ในขณะที่รูปร่างอื่นๆให้สีม่วง13

ภาพที่ 2.9 อนุภาคทองคำทรงกลมขนาดต่างกันให้สีที่ต่างกัน13

ภาพที่ 2.10 แก้ว Gold Ruby กลุ่มต่างๆ15

ภาพที่ 2.11 สมดุลรีดอกซ์ระหว่าง Sn(II) และ Sn(IV)19

ภาพที่ 2.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ
ของแก้วที่หลอมอุณหภูมิแตกต่างกัน19

ภาพที่ 2.13 ระบบสี $L^*a^*b^*$ ของแก้วสูตรเดียวกันเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการหลอม.....20

ภาพที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของซิลิเนียม
ในสถานะเลขออกซิเดชันต่างๆเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิการหลอม21

ภาพที่ 2.15 สีที่เกิดขึ้นจากการบอ้อนเกิดขึ้นจากการก่อตัวของอนุภาคคอลลอยด์
ที่มีขนาดเหมาะสมโดยขนาดที่ให้สีแดง
มีขนาดอยู่ระหว่าง 10 ถึง 80 นาโนเมตร23

ภาพที่ 2.16 การแบ่งระดับความเข้มเจดสีแก้ว.....24

ภาพที่ 2.17 ก้อนทองบริเวณก้นแก้วหลอม24

ภาพที่ 3.1 ตารางการหลอมแก้ว Base glass.....26

ภาพที่ 3.2 Triaxial diagram แก้วสีแดงสูตรต่างๆทั้ง 21 สูตร31

ภาพที่ 3.3 ลักษณะของแก้วเมื่อเทจากด้านบนเป็นจุดเดียว ลงในบล็อกลีหุ้ม.....37

ภาพที่ 3.4	ลักษณะเมื่อเทจากด้านบนจุดเดียว ลงในบล็อกแกรไฟต์	38
ภาพที่ 3.5	ลักษณะเมื่อเทจากด้านบนจุดเดียว ลงบนแผ่นรองให้ไหลอย่างอิสระ	38
ภาพที่ 3.6	ลักษณะการเทและตากวนเป็นก้อนหอยออกจากศูนย์กลางเป็นวงกลม	39
ภาพที่ 3.7	แผนผังวิธีการดำเนินงานวิจัย.....	40
ภาพที่ 4.1	Dilatometric curve ของ Base glass	42
ภาพที่ 4.2	Viscosity curve ที่ได้จากเทคนิค Fiber Elongation ของ Base glass	43
ภาพที่ 4.3	อิทธิพลจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ SeO ₂ และ C ต่อเจดสีของแก้วสีแดง เมื่อปริมาณทองคำหนักที่ 200 ppm อบอุ่นที่ 550 °C	45
ภาพที่ 4.4	การกระจายความเค้นภายในเนื้อแก้วสูตรต่างๆ	46
ภาพที่ 4.5	ผล Fast scan mode ของแก้วสูตร c.....	47
ภาพที่ 4.6	Triaxial Diagram สีแก้วที่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการปรับเปลี่ยนปริมาณสารตัวเติม.....	48
ภาพที่ 4.7	การกระจายตัวของความเค้นภายในเนื้อแก้วสูตรต่างๆ.....	49
ภาพที่ 4.8	ลักษณะทางกายภาพที่มองเห็น เจดสี การตกผลึกของทอง และความเค้นที่กระจายตัวในแก้วทั้ง 21 สูตร	52
ภาพที่ 4.9	ลักษณะก้อนทองคำทรงกลม ถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง.....	53
ภาพที่ 4.10	การตกผลึกกลับของทอง	53
ภาพที่ 4.11	อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการอบอุ่นต่อสีของแก้ว Gold ruby glass.....	55
ภาพที่ 4.12	ความเค้นภายในชิ้นงานแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่ใช้อุณหภูมิและเวลาในการอบอุ่นที่แตกต่าง	56
ภาพที่ 4.13	ผลการวัดแบบ fast scan mode ของแก้วสูตร 7.....	58
ภาพที่ 4.14	ผลการวัดแบบ fast scan mode ของแก้วสูตร 12.....	58
ภาพที่ 4.15	สูตรที่ 3 อบอุ่นที่อุณหภูมิ 570 °C.....	59
ภาพที่ 4.16	สูตรที่ 4 อบอุ่นที่ 600 °C 30 นาที	59
ภาพที่ 4.17	สูตรที่ 7 อบอุ่นที่อุณหภูมิ 570 °C.....	59
ภาพที่ 4.18	สูตรที่ 14 อบอุ่นที่ 550 °C 30 นาที	59
ภาพที่ 4.19	ลักษณะอนุภาคที่พบกระจายในแก้วสูตรต่างๆ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน	61
ภาพที่ 4.20	สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 570 °C.....	62
ภาพที่ 4.21	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็นได้ของแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1, 2 ชั่วโมง.....	63
ภาพที่ 4.22	ค่า L*a*b* ของแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1, 2 ชั่วโมง.....	65

ภาพที่ 4.23 BUDD Diagram แก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1,2 ชั่วโมง.....	67
ภาพที่ 4.24 แก้วสูตร 2 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 650 และ 700 °C	69
ภาพที่ 4.25 แก้วสูตร 5 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 650 และ 700 °C	70
ภาพที่ 4.26 แก้วสูตร 9 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 650 และ 700 °C	71
ภาพที่ 4.27 แก้วสูตร 14 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 650 และ 700 °C.....	72
ภาพที่ 4.28 แก้วสูตร 5 และสูตร 9 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 625 °C	73
ภาพที่ 4.29 แก้วกลุ่มที่ 1 เติขึ้นรูปวิธีต่างๆเพื่อทดสอบสีที่เกิดขึ้น	77
ภาพที่ 4.30 แก้วกลุ่มที่ 2 เติขึ้นรูปต่างกัน.....	78
ภาพที่ 4.31 แก้วกลุ่มที่ 3 เติขึ้นรูปต่างกัน.....	79
ภาพที่ 4.32 แก้วกลุ่มที่ 4 เติขึ้นรูปตรงกลางจุดเดียวเหมือนกัน	80
ภาพที่ 4.33 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที	81
ภาพที่ 4.34 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเทลตรงกลาง และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 650 °C 30 นาที, 1, 2 ชั่วโมง และ 570 °C 30 นาที	81
ภาพที่ 4.35 ค่า $L^*a^*b^*$ แก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที	82
ภาพที่ 4.36 ค่า $L^*a^*b^*$ แก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเทลตรงกลาง และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 650 °C 30 นาที ,1, 2 ชั่วโมง และ 570 °C 30 นาที	83
ภาพที่ 4.37 BUDD Diagram แก้วสูตร 3 ขึ้นรูปแตกต่างกันอบอ่อนที่ 570°C.....	84
ภาพที่ 4.38 BUDD Diagram แก้วสูตร 9 ขึ้นรูปแบบเทลตรงกลาง อบอ่อนที่ 650 °C 30 นาที,1, 2 ชั่วโมง และ 570 °C 30 นาที	85
ภาพที่ 4.39 ผล DSC/TG ของผงวัตถุดิบแก้วสูตร 9.....	87
ภาพที่ 4.40 ผล DSC/TG ของผงแก้วสูตร 9 ที่หลอมแล้ว.....	88

บทที่ 1

บทนำ

1.1. หลักการและเหตุผล

แก้วสีแดงทับทิมจากทอง (Gold ruby glass) คือแก้วในกลุ่มแก้วซิลิเกตที่มีอนุภาคโลหะทองคำระดับนาโนเมตรกระจายตัวอยู่ในเนื้อแก้ว เป็นผลทำให้บริเวณเหล่านั้นเกิดเป็นสีแดงเห็นได้อย่างชัดเจน โดยทั่วไปแก้วสีแดงนำไปทำเป็นแก้วประดับตกแต่งเพื่อความสวยงาม แต่ในปัจจุบันสามารถพัฒนาไปใช้ประโยชน์ทางด้าน อิเล็กทรอนิกส์ที่มีศักยภาพสูง หรือใช้ในการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคโลหะในระดับนาโนได้เช่นกัน ตัวอย่างของแก้วสีแดงที่มีชื่อเสียงจากยุคโรมันตอนปลายได้แก่ ถ้วยไลเคอร์กัส ซึ่งปัจจุบันถ้วยใบนี้เก็บรักษาไว้ในพิพิธภัณฑ์อังกฤษ⁽¹⁾ โดยแก้วสีแดงในยุคใหม่มีต้นกำเนิดขึ้นในศตวรรษที่สิบเจ็ด โดยชาวอิตาลีชื่อ อันโตนิโอ นารีได้รับเอาเทคนิควิธีการผลิตมาจากนักเล่นแร่แปรธาตุชาวเยอรมันชื่อว่า โยฮันน์ กุงก์เคล ทำให้สามารถผลิตเป็นแก้วสีแดงได้คราวละมากๆและมีคุณภาพสูง

ในกระบวนการผลิตแก้วสีแดงจากทองคำนั้นจะใช้ปริมาณทองคำที่เป็นสารตั้งต้นในระดับหนึ่งในล้านส่วนต่อน้ำหนักวัตถุโดยรวม (ppm) นำไปหลอมเข้ากันเพื่อให้ทองคำกระจายอยู่ในแก้วโดยใช้อุณหภูมิประมาณ 1400-1500°C และหากทองคำยังคงสถานะภายใต้สภาวะการหลอมตั้งแต่เริ่มต้นจนเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วและยังมีสถานะเป็น โลหะทองคำอยู่เช่นเดิม เมื่อนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิสูงกว่า Glass transition temperature ของแก้วเล็กน้อย อะตอมของโลหะทองคำจะแพร่มารวมกันเป็น คลัสเตอร์ที่ใหญ่ขึ้นเมื่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตรจะให้สีแดงจากปรากฏการณ์ Surface Plasmon Resonance⁽²⁾ กระบวนการที่สีแดงจะปรากฏขึ้นเมื่อต้องผ่านการให้ความร้อนอีกครั้งเรียกกระบวนการนี้ว่า Striking โดยขนาดของคลัสเตอร์ของทองจะต้องมีขนาดพอเหมาะ หากมีขนาดเล็กเกินไปจะไม่เกิดสี แต่ถ้าคลัสเตอร์มีขนาดใหญ่เกินไปสีของแก้วจะเปลี่ยนเป็นสีม่วง⁽³⁾ ตามปรากฏการณ์ Sapphirin

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสีคืออุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในกระบวนการทางความร้อน ถ้าใช้ อุณหภูมิที่สูงเกินไป ทำให้แก้วมีความหนืดต่ำลง ทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมทองคำได้ดี และเวลาที่นานเกินไปนั้นจะทำให้อะตอมของทองเคลื่อนที่มารวมกันเป็นคลัสเตอร์ที่มีขนาดใหญ่และไม่เกิดสีแดง⁽⁴⁾ เนื่องจากกระบวนการทางความร้อนนี้มีผลอย่างมากต่อการเกิดสีในแก้ว การผลิตแก้วสีแดงที่ต้องผ่านการให้ความร้อนซ้ำหรือกระบวนการทางความร้อนเป็นสิ่งที่ควบคุมได้ยาก การผลิตซ้ำให้มีคุณภาพและสีที่สม่ำเสมอเป็นไปได้ยาก และยังคงสูญเสียวางานจากกระบวนการทางความร้อนอีก

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาแก้วสีแดงให้มีสมบัติ Self-striking คือสามารถเกิดเป็นสีแดงได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทางความร้อนซ้ำอีกครั้ง และใช้ทองคำเปลวเป็นสารให้สีเพื่อทดแทนการใช้สารประกอบคลอไรด์ของทองที่มีราคาแพงหรือสารกลุ่ม แคลเมียมที่มีความเป็นพิษ ร่วมกับการใช้ ซีลีเนียมไดออกไซด์ (SeO_2) และ คาร์บอน (C) เพื่อปรับเปลี่ยนเจดสี และควบคุมสภาวะรีดอกซ์ในแก้ว ภายใต้ภาวะการหลอมแบบออกซิเดชัน

1.2. วัตถุประสงค์

เพื่อหาสูตรแก้วสีแดงที่มีสมบัติ Self-striking จากทองคำเปลวที่มีเจดสีแดงที่สม่ำเสมอทุกครั้งในการผลิต

1.3. ขอบเขตของงานวิจัย

ขอบข่ายของงานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 การวิเคราะห์สมบัติแก้วตั้งต้น (Base glass) และหาปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

ส่วนที่ 2 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อการเกิดสีในแก้วสีแดงทับทิมจากทอง

ส่วนที่ 3 ผลของอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อนต่อสีที่เกิดขึ้นใน Gold ruby glass

ส่วนที่ 4 การศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสี และอิทธิพลจากการเทคนิคการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

1.4. ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้วิธีการในการพัฒนาแก้วสีแดงจากทองชนิด Self-striking ที่เหมาะสมสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม ที่มีเจดสีแดงสม่ำเสมอ และมีความสวยงาม

1.4.2 ทราบถึงจลนศาสตร์ของกระบวนการ Self-striking ที่เกิดขึ้นภายในแก้วทราบถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสีของแก้ว เช่น วัตถุประสงค์ อุณหภูมิของการอบอ่อน ภาวะของกระบวนการทางความร้อน และการขึ้นรูป

1.4.3 ภาคอุตสาหกรรมได้ทราบถึงวิธีการปรับปรุงการผลิตแก้วสีแดงที่มีสมบัติ Self-striking โดยสามารถทำได้ง่าย และรวดเร็วโดยไม่ต้องพึ่งการใช้สารประกอบทองคำราคาแพง เนื่องจากใช้ทองคำในรูปทองคำเปลวที่หาได้ง่าย และไม่จำเป็นต้องใช้สารประกอบแคลเมียมที่มีความเป็นพิษอีกต่อไป

1.4.4 ภาครัฐจะได้รับประโยชน์จากการมีส่วนร่วมจากภาคอุตสาหกรรมโดยตรง เป็นการสร้างตัวอย่างความร่วมมือระหว่างนักวิจัยและพัฒนาของรัฐกับผู้ประกอบการโรงงาน อุตสาหกรรมแก้ว เพื่อเป็นประโยชน์สำหรับโครงการอื่นต่อไปในอนาคต

บทที่ 2

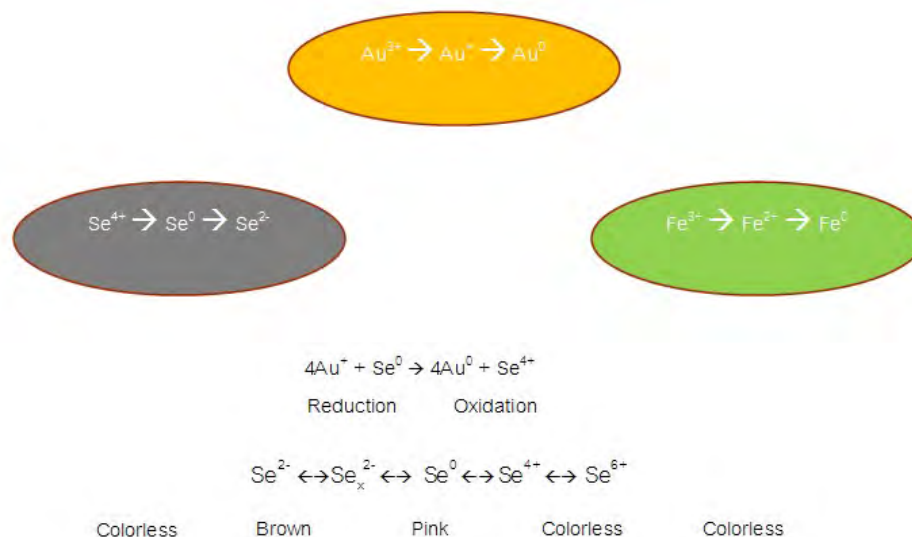
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. สารตัวเติมที่ใช้ในการผลิตแก้วสีแดงทับทิมจากทอง

สารให้สีที่ใช้ในการผลิตแก้วสีแดงทับทิมจากทองนั้นมีหลายรูปแบบ โดยส่วนใหญ่ที่พบในปัจจุบันจะอยู่ในรูปของสารประกอบทางเคมีได้แก่ โกลด์(iii)คลอไรด์ (Au(III)Cl_3) โพแทสเซียมเตตระคลอโรออร์เทต(iii) (KAuCl_4) และมีการใช้ออกไซด์ของดีบุก⁽⁵⁾ เป็นตัวรีดิวซ์เพื่อเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจากทอง $3+$ เป็น 0 คือทองในรูปโลหะ โดยการผลิตแก้วสีแดงเหล่านี้ตั้งอยู่บนพื้นฐานความรู้เกี่ยวกับเทคนิคการผลิตแก้วสีแดงที่ค้นพบและบันทึกเผยแพร่โดย แอนเดรียส แคสซิอุส ซึ่งแก้วสีแดงเหล่านี้จำเป็นต้องมีการผ่านกระบวนการทางความร้อนอีกครั้งในการทำให้เกิดสีแดงที่เรียกว่าเกิดการ Striking การอธิบายกระบวนการนี้สามารถทำได้โดยมีการศึกษาชิ้นงานแก้วด้วยมอสเบาเออสเปกโตรสโกปี^(6, 7) แสดงให้เห็นว่าทองในแก้วที่เพิ่งเทออกจากเบ้าหลอมใหม่ๆและยังไม่ได้ผ่านกระบวนการทางความร้อนนั้นจะมีเลขออกซิเดชันเป็น $+1$ ด้วยการสร้างพันธะกับออกซิเจนรอบข้างอีกสองอะตอมมีรูปร่างเป็นเส้นตรงและจะเปลี่ยนเป็น 0 เมื่อได้รับความร้อน ซึ่งความร้อนจะทำให้ทองหลุดออกจากอะตอมออกซิเจน หรือในกรณีที่มีการเติมตัวรีดิวซ์ ตัวรีดิวซ์จะสามารถเคลื่อนที่มาสัมผัสกับทองและทำให้อะตอมทองคำหลุดออกจากโครงสร้างของแก้วกลายเป็นอะตอมทองคำโลหะอิสระที่สามารถรวมกลุ่มเข้าด้วยกันเกิดเป็นคลัสเตอร์ที่มีขนาดเหมาะสมที่จะเกิดการตอบสนองต่อแสงในย่านความยาวคลื่นที่มองเห็นได้และทำให้แก้วปรากฏเป็นสีขึ้นมาได้ ในการศึกษานี้จะทำการศึกษาปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Self-striking ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่สีของ แก้วจะสามารถปรากฏขึ้นได้อย่างรวดเร็วทันทีที่เทแก้ว หรือเกิดสีระหว่างกระบวนการอบอ่อนแก้วเพื่อคลายความเครียดซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องทำอยู่แล้ว โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการทางความร้อนเพิ่มเติมที่เรียกว่า Secondary Heat Treatment ที่ต้องใช้เวลานาน และสิ้นเปลืองพลังงานมากขึ้น

ในการผลิตแก้วสีแดงชนิด Self-striking นั้นงานวิจัยนี้จะใช้ทองคำในรูปของทองคำเปลวแทนการใช้ทองในรูปสารเคมีที่มีราคาแพง และใช้ซิลิเนียมในรูปซิลิเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์⁽⁸⁾ ทองให้อยู่ในรูปอะตอมทองคำโลหะกระจายในเนื้อแก้ว โดยตามปกติซิลิเนียมมีการใช้งานในอุตสาหกรรมแก้วอยู่แล้วเพื่อใช้ในการฟอกจางสีแก้วให้ดูขาวขึ้น และซิลิเนียมนั้นมีหลายรูปแบบของเลขออกซิเดชันและแต่ละรูปแบบให้สีที่แตกต่างกัน⁽⁹⁾ แสดงดังภาพที่ 2.1⁽⁸⁾ โดยรูปแบบที่เกิดมากที่สุดอุณหภูมิสูงที่ $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ นั่นคือ Se^0 และมีการใช้คาร์บอน (C) เพื่อคงสถานะออกซิเดชันของทองในแก้วที่หลอมเหลวให้อยู่ในสถานะ Au^0 เพื่อให้ทองเหล่านี้ยังคงสามารถเกิดการรวมตัวเป็นคลัสเตอร์ได้ทันทีที่เทแก้ว หรืออบอ่อน และยังมีมีการเติมตะกั่วในสูตรแก้วปริมาณเล็กน้อยเพื่อ

ช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายของทองในแก้ว⁽¹⁰⁾ จากการศึกษาด้วยมอสเบาเออสเปกโตรสโกปี⁽⁶⁾ จะพบว่า การเติมตะกั่วจะช่วยทำให้ทองกลายเป็นทองบวทหนึ่งได้ดีขึ้น หมายถึงอะตอมตะกั่วจะช่วยตรึงอะตอมทองเอาไว้กับโครงสร้างที่ประกอบด้วยอะตอมโซเดียม และ โพแทสเซียมซึ่งมีขนาดเล็กและตามปกติไม่สามารถตรึงทองไว้กับโครงสร้างได้ เมื่อทองหลุดจากโครงสร้างจะเกิดการรวมตัวขึ้นอย่างรวดเร็วกลายเป็นเม็ดทองขนาดใหญ่ การเติมตะกั่วจะทำให้ทองโลหะสามารถเกิดการรวมตัวได้เพียงขนาดเล็ก ผลการเติมจึงมีผลส่งเสริมการเกิดเป็นสีแดงของแก้ว



ภาพที่ 2.1 ความสัมพันธ์ของสถานะเลขออกซิเดชันของธาตุกลุ่มต่างๆ และปฏิกิริยารีดอกซ์ในแก้วสีแดง

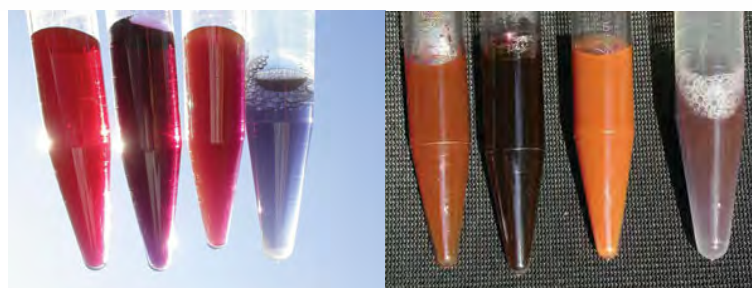
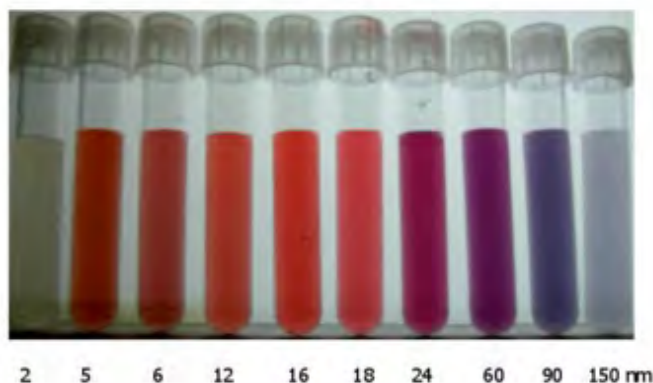
2.2. การเกิดสีโดยอนุภาคคอลลอยด์

การใช้ผลึกไอออนิกเป็นตัวให้สีในแก้วมีข้อจำกัดคือไม่มีสีแดง สำหรับสีนี้ มีความจำเป็นต้องใช้วิธีในการเกิดสีที่ยากขึ้นด้วยการใช้สมบัติทางแสงของอนุภาคคอลลอยด์ที่แขวนลอยอยู่ในแก้ว สีอื่นๆก็ยังสามารถเกิดขึ้นได้ด้วยการเลือกอนุภาคของวัสดุให้เหมาะสม เช่น สีเหลือง, น้ำตาล, ส้ม และเทา แต่ในเบื้องต้นแล้วสีแดงเป็นสีที่เป็นจุดสนใจทางการค้าโดยทั่วไป เพื่อการทำให้เกิดสีแดงจึงต้องหันมาพัฒนาแก้วสีแดงจากอนุภาคคอลลอยด์ของโลหะแทน

แก้ว Gold Ruby หรือแก้วสีแดงทับทิมจากทองคำ ปัจจุบันวัสดุชนิดนี้ยังได้รับการพัฒนาและศึกษาวิจัยอยู่ภายใต้วัสดุกลุ่มนาโนคอมโพสิตระหว่างแก้วกับอนุภาคโลหะระดับนาโนเมตร เพื่อใช้ในการพัฒนาองค์ความรู้เกี่ยวกับทัศนศาสตร์ของวัสดุโลหะในระดับนาโนเมตรและเนื่องจากแก้วมีสมบัติทางแสงซึ่งเหมาะสมแก่การทำหน้าที่เป็นตัวกลางเพื่อใช้ในการศึกษาสมบัติทางแสงของโลหะในระดับนาโนเนื่องจากไม่มีโครงสร้างผลึกและโปร่งใส ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ นาโน

เทคโนโลยีของมนุษย์ที่เก่าแก่ที่สุดก็คือ การผลิตกระจกสีในโบสถ์ (Stain glass) การที่กระจกสีสามารถเกิดเป็นสีต่างๆได้นั้น ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าเกิดจากการที่มีอนุภาคนาโนของโลหะกระจายตัวอยู่ในแก้ว โดยสีที่ได้จะถูกกำหนดโดยขนาด และชนิดของโลหะที่เติมลงในเนื้อแก้ว โดยในการศึกษาแก้วสีแดงที่เกิดจากทองคำจะพบว่าการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นนั้นจะมีการเลื่อนไปทางด้านที่ความยาวคลื่นต่ำลง เมื่อขนาดของอนุภาคลดลงจาก 80 นาโนเมตรเป็น 20 นาโนเมตร เนื่องจากการดูดกลืนพลาสมอนในอนุภาคโลหะนาโนเปลี่ยนไปตามขนาดของอนุภาค ภาพที่ 2.2^(11, 12) แสดงลักษณะทางแสงของอนุภาคทองคำขนาดนาโน

Different sizes of colloidal gold particles



ภาพที่ 2.2 สีของอนุภาคทองคำนาโนเปลี่ยนตามขนาดและมุมมองของแสงตกกระทบ

เมื่อขนาดของอนุภาคทองคำเพิ่มขึ้นจาก 2 จนถึง 150 นาโนเมตรสีจะเปลี่ยนจากชมพูเป็นสีแดง สีม่วง และสีน้ำเงินในที่สุด

เมื่ออยู่ภายใต้ความถี่สูง อิเล็กตรอนในแถบตัวนำของโลหะจะประพุดตัวเหมือนพลาสมา พฤติกรรมนี้เหมือนเมื่อภายในอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า มีอิเล็กตรอนที่มีประจุลบล้อมรอบ และมีนิวเคลียสที่มีประจุบวกอยู่หนึ่งกับที่ ในกรณีของคลัสเตอร์หรือกลุ่มของอะตอม โลหะอยู่ร่วมกันนี้มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงของแสงในช่วงมองเห็นได้ที่ตกกระทบคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของแสง

ตกกระทบจะเป็นสาเหตุให้เกิดการสั่นของอิเล็กตรอนพลาสมาเหล่านี้ ทำให้เกิดการดูดกลืนแสง ทฤษฎีที่อธิบายปรากฏการณ์นี้ได้รับการพัฒนาขึ้นโดย Mie ตามทฤษฎีของ Mie นั้นทำให้เราสามารถคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเทียบกับความยาวคลื่นของแสงได้ โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง α ของอนุภาคโลหะทรงกลมขนาดเล็กที่ฝังตัวอยู่ในตัวกลางที่ไม่มีการดูดกลืนแสง ความยาวคลื่นนั้น เป็นไปตามสมการ⁽¹³⁾

$$\alpha = \frac{18\pi N_s V n_0 \varepsilon_2^3 / \lambda}{[\varepsilon_1 + 2n_0^2]^2} + \varepsilon_2^2$$

เมื่อ N_s คือจำนวนของทรงกลมปริมาตร V

ε_1 และ ε_2 คือส่วนจริงและส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของทรงกลม

n_0 คือค่าดัชนีหักเหของแก้ว

λ คือความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ

สมบัติทางเทคนิคที่สำคัญอื่นๆของวัสดุโลหะ แก้วนาโนคอมโพสิต คือสมบัติทางแสงแบบไม่เป็นเชิงเส้นซึ่งดัชนีหักเหของวัสดุจะเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความเข้มของแสงตกกระทบ แก้วส่วนใหญ่จะมี Enhanced third order susceptibility โดยผลค่า Intensity dependent refractive index n

$$n = n_0 + n_2 I$$

เมื่อ I คือ ความเข้มของแสงตกกระทบ

และ n_2 คือ Nonlinear refractive index ของชิ้นงาน

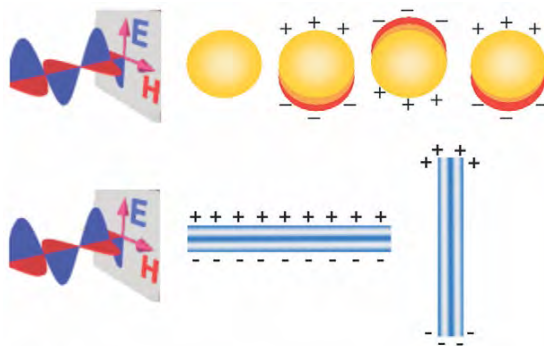
สมบัติทางแสงแบบไม่เป็นเชิงเส้นนี้มีศักยภาพเพียงพอต่อการนำมาทำเป็นสวิตช์ทางแสง ซึ่งใช้เป็นส่วนประกอบหลักของคอมพิวเตอร์ที่ประมวลผลด้วยโฟตอน เมื่ออนุภาคโลหะมีขนาดเล็กกว่า 10 นาโนเมตร การกักขังทางควอนตัม (Quantum confinement) จะมามีอิทธิพลมากและเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของโลหะ⁽¹³⁾

อนุภาคพลาสมอน (Plasmon) เกิดจากการศึกษาสมบัติทางแสงของโลหะ โดยความถี่ของแสงตกกระทบถ้าต่ำกว่าความถี่ของพลาสมอนแสงจะสะท้อนกลับ เพราะอิเล็กตรอนในโลหะกำบังสนามไฟฟ้าของแสง ส่วนแสงที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของพลาสมอน แสงนั้นจะสามารถทะลุผ่านโลหะไปได้ โดยทั่วไปโลหะชนิดต่างๆนั้น จะมีความถี่พลาสมอนอยู่ในช่วงของแสงเหนือม่วงทำให้โลหะมีลักษณะเงาในช่วงความถี่ที่มองเห็นได้ แต่ในบางกรณีโลหะบางชนิด เช่นทองแดง มี

ความถี่พลาสมอนอยู่ในช่วงของแสงที่มองเห็นได้ทำให้ทองแดงปรากฏเป็นสีต่างๆกันตามขนาด สำหรับ Highly-Doped Semiconductor จะมีความถี่พลาสมอนอยู่ในช่วงอินฟราเรด ผู้ที่ริเริ่มความคิดของ พลาสมอนและได้พิสูจน์ทางคณิตศาสตร์ คือ โบห์ม และไพเนส (Bohm and Pines) โดย โบห์มและไพเนสได้แสดงให้เห็นทางคณิตศาสตร์ว่า สาเหตุเนื่องจากอิเล็กตรอนมีอันตรกิริยาแบบคูลอมบ์ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มีช่วงยาว (Long-range Interaction) อันเป็นสาเหตุของการเกิดพลาสมอน หลังจากนั้นได้มีผู้ทำการศึกษาการเกิดพลาสมอนด้วยวิธีการต่างๆมากมาย พบว่าเมื่อพลาสมอนสลายตัวจะสลายตัวออกเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล เนื่องจากอนุภาคพลาสมอนเกิดจากการสั่นของ Electron density ซึ่งการสั่นนี้เปรียบได้กับการสั่นของแกตทิซ ทำให้เกิดเกิดอนุภาคโฟนอน การสั่นของ Electron Density นั้นนำไปสู่การเกิดอนุภาคพลาสมอน ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงสามารถทำอันตรกิริยากับอนุภาคพลาสมอน เช่นเดียวกับ อิเล็กตรอนทำอันตรกิริยากับโฟนอน และอนุภาคใหม่ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับพลาสมอนเรียกว่า พลาสมารอน (Plasmaron)⁽¹⁴⁾

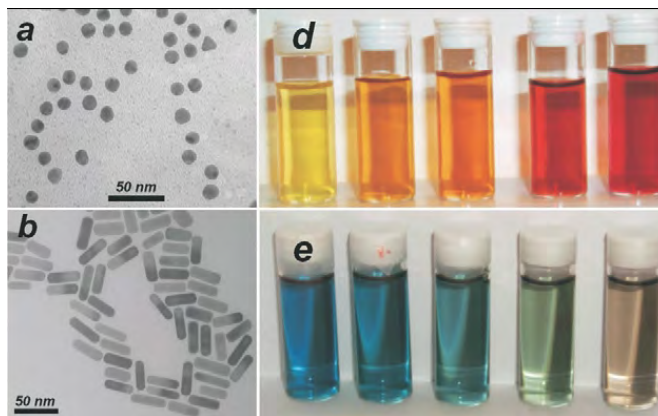
เมื่ออนุภาคโลหะขนาดประมาณ 1-100 นาโนเมตรฝังตัวอยู่ในตัวกลางไดอิเล็กทริกสม่ำเสมอ จะแสดงลักษณะเฉพาะของสเปกตรัมการดูดกลืนแสง สาเหตุจากการดูดกลืนระหว่างแถบพลังงานและการกระตุ้นของพลาสมอนพื้นผิว เช่น อิเล็กตรอนอิสระของอนุภาคนาโนของโลหะที่ฝังตัวอยู่ในแก้วมี third-order nonlinear component ที่ความยาวคลื่นใกล้เคียงกับ Characteristic Surface Plasmon Resonance ของโลหะที่ฝังตัวอยู่ ความไม่เป็นเชิงเส้นนี้ใช้เพื่อพิจารณาว่าแก้วเป็นวัสดุที่มีศักยภาพในการนำไปใช้งานทางด้านโฟโตนิกส์หรือทัศนอุปกรณ์ที่ถูกออกแบบให้ทำหน้าที่เป็นสวิตช์และควบคุมกระบวนการการส่งผ่านสัญญาณแสงที่ปราศจากการเปลี่ยนสัญญาณแสงให้อยู่ในรูปอิเล็กตรอนิกส์

ในกรณีของอนุภาคทรงกลมของทอง สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านแสงที่มองเห็นได้นั้นโดยทั่วไปแล้วจะเกิดจาก Plasmon Band เป็นหลัก โดยเกิดจากการกระตุ้นของพลาสมอนบนผิวโลหะ โดยแถบการดูดกลืนพลาสมอนนั้นมีการประมาณรูปร่างของโค้งเรอเลนซ์ ตัวแปรของโค้งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับขนาดของทองคำทรงกลม อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของอนุภาคเป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อ แถบการดูดกลืนพลาสมอนมากกว่าผลจากการเปลี่ยนแปลงขนาด ในกรณีที่อนุภาคเป็นทรงกลมแถบการดูดกลืนจะแตกต่างกันเมื่อแสงที่เข้ามามีโพลาไรซ์ขนานหรือตั้งฉากกับสมมาตรแกน c ของทรงกลม การแยกตัวของพีคการดูดกลืนพลาสมอนจะมากขึ้นเป็นฟังก์ชันกับการเพิ่มขึ้นของสัดส่วน c/a ของอนุภาค ซึ่งเป็นการอธิบายว่าทำไมแก้วที่มีทองคำจัดเรียงตัวอย่างสม่ำเสมออยู่ในจึงเกิด Dichroism⁽¹⁵⁾ ดังแสดงในภาพที่ 2.3⁽¹⁵⁾



ภาพที่ 2.3 (บน) อันตรกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีต่ออนุภาคทรงกลมขนาดนาโนของโลหะ
โกลด์ที่ถูกเหนี่ยวนำจะสั่นเฟสเดียวกับสนามไฟฟ้าของแสงที่ตกกระทบ
(ล่าง) การสั่นแนวตามขวางและตามยาวของอิเล็กตรอนในแท่งอนุภาคขนาดนาโนของโลหะ

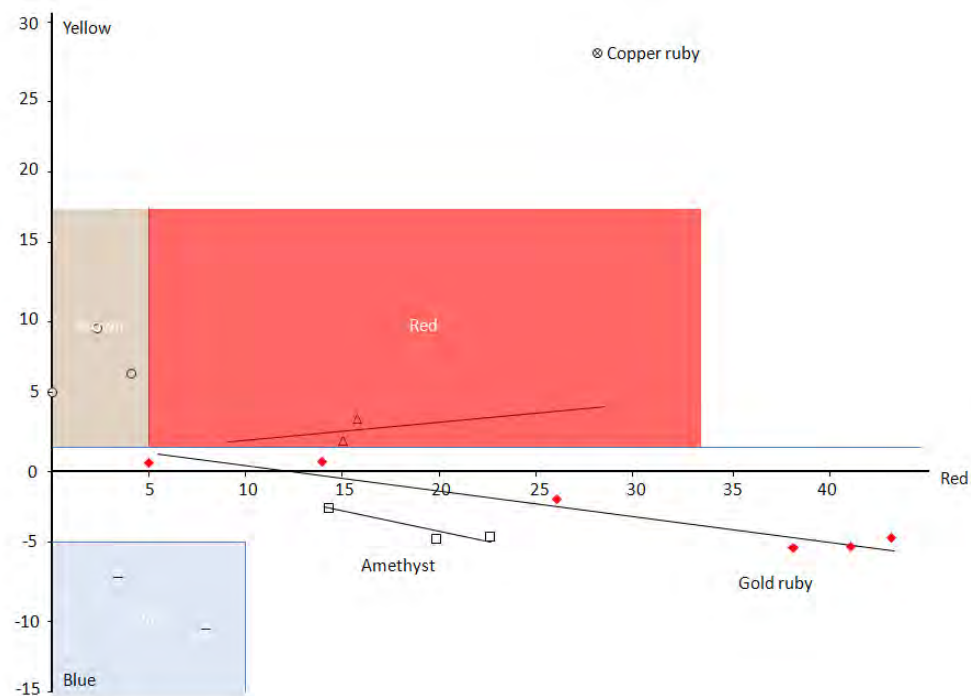
โดยหลักการเกิด Surface Plasmon Resonance (SPR) แสดงดังภาพที่ 2.3⁽¹⁵⁾ และ ลักษณะ
รูปร่างของอนุภาคทองคำนาโนและสีที่เห็นในตัวกลางที่เป็นน้ำแสดงดังภาพที่ 2.4⁽¹⁵⁾



ภาพที่ 2.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน ของอนุภาคทรงกลมขนาดนาโนของ
ทองและทรงกระบอก และ สีที่เกิดขึ้นในตัวกลางที่เป็นน้ำ

วิธีเก่าแก่ที่สุดในการผลิตคอมโพสิตของโลหะและแก้วก็คือการเติมอนุภาคโลหะลงในแก้ว
หลอมเหลวซึ่งยากต่อการควบคุมการผลิตแก้วเหล่านี้ เช่น การควบคุมการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค
ทองดังเช่นวิธีที่ทำอยู่นี้ กระบวนการที่สามารถควบคุมได้มากกว่าจึงได้รับการพัฒนา เช่น
กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Implantation) โดยแก้วจะถูกยิงด้วยลำไอออนของโลหะที่
ต้องการนำเข้าสู่เนื้อแก้วที่มีพลังงานสูง 10 keV ถึง 10 MeV การแลกเปลี่ยนไอออนถูกใช้ในการนำ
อนุภาคโลหะเข้าสู่เนื้อแก้วโดยธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็นหนึ่ง เช่น โซเดียมจะถูกแทนที่ด้วย

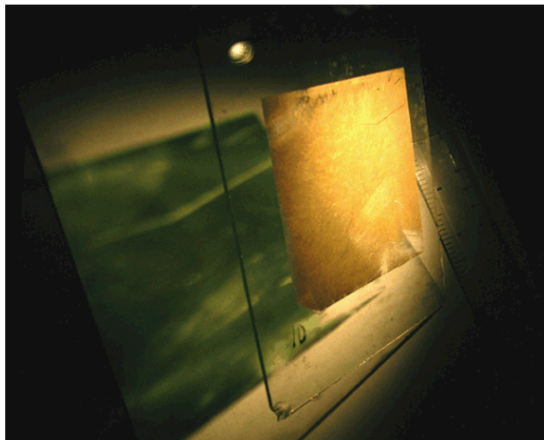
อะตอมของเงิน โดยเริ่มจากแก้วที่เป็นวัสดุรองรับจะถูกจุ่มไว้ในอ่างเกลือหลอมเหลว ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองขั้วและเมื่อมีการให้ความต่างศักย์แก่ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง โขเดียมไอออนในเนื้อแก้วจะเริ่มแพร่ไปในทิศทางวิ่งเข้าหาขั้วลบ ขณะที่เงินจะแพร่จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเงินเข้าสู่ผิวแก้วเกิดเป็นนาโนคอมโพสิตระหว่างโลหะและแก้วขึ้นเกิดเป็นสีเหลือง⁽¹³⁾ สีที่เกิดขึ้นในแก้วเนื่องจากอนุภาคนาโนของโลหะเหล่านี้นอกจากจะทำการศึกษาในรูปแบบการตรวจสอบฟิสิกการดูดกลืนพลาสมอนแล้ว ยังสามารถแสดงในรูปแบบของค่า $L^*a^*b^*$ โดยค่า a^* และ b^* ในระบบของ Gold ruby glass คือ $a^* > 5$, $b^* < 1.5$ ⁽⁸⁾ แสดงดังภาพที่ 2.5⁽⁸⁾



ภาพที่ 2.5 ระบบสี $L^*a^*b^*$ ของแก้ว gold ruby glass

อิทธิพลของความเครียดในทองคำของทอง

จากการทดลองของ ไมเคิล ฟาราเดย์ เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของสีทองคำเมื่อทองคำมีขนาดและรูปร่างเปลี่ยนไป โดยการทดลองได้มีการนำทองคำแปรรูปเป็นแผ่นบางขนาดกว้าง x ยาว คือ 3 นิ้ว x 3 นิ้ว และกัดด้วยกรดจนมีความบางอย่างมาก เพียงพอที่แสงจะสามารถส่องผ่านได้ ประคบด้วยกระจกใสกว้าง x ยาว คือ 6 นิ้ว x 6 นิ้ว ทั้งสองข้างเพื่อให้สามารถจับได้ ฟาราเดย์ พบว่าแสงที่ส่องผ่านแผ่นทองคำโปร่งแสงนั้นมองเห็นเป็นสีเขียว แสดงดังภาพที่ 2.6⁽¹⁶⁾



ภาพที่ 2.6 แผ่นทองคำเปลวของฟาราเดย์

ภาพที่ 2.6 แสดงภาพที่ถ่ายในห้องมืด แหล่งกำเนิดแสงจากใยแก้วนำแสงอยู่ทางขวามือของภาพ แสงที่สะท้อนจะยังเห็นเป็นสีเหลืองทอง แต่แสงที่ส่องผ่านจะเห็นเป็นสีเขียว

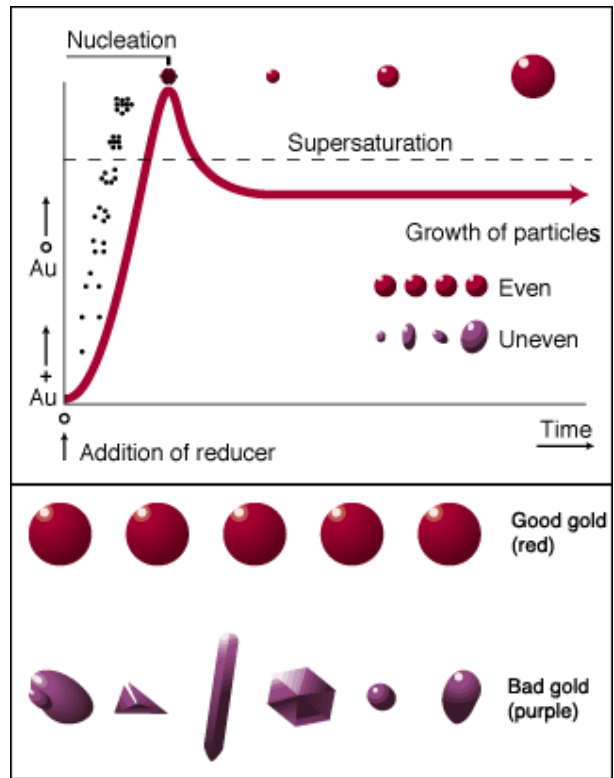
จากการศึกษาสาร Purple of Cassius สีของทองคำจะเป็นสีม่วงซึ่งแตกต่างจากสีเขียว ภายหลังฟาราเดย์พบว่าหากมีการอบอ่อนแผ่นทองคำเปลวเพื่อลดความเครียดภายในเนื้อโลหะแล้ว แผ่นทองคำที่บางมากนี้จะเปลี่ยนเป็นสีม่วงซึ่งเป็นสีที่แท้จริงของทอง ต่อมาเมื่อมีการศึกษาเพิ่มเติมพบว่าทองคำจะปรากฏสีที่ถูกต้องตามธรรมชาติเมื่อไม่มีความเค้นหรือความเครียดมารบกวน ด้วยการลดขนาดของทองคำลงไปทุกทิศทุกทางได้มากเท่าไร ก็จะได้ทองที่ปราศจากความเครียดภายในมากขึ้นเท่านั้น ในที่สุดฟาราเดย์ สามารถสร้างคอลลอยด์ของทองคำจาก Sodium chloroaurate (NaAuCl_4) นำมารีดิวซ์ด้วย สารละลายของตัวรีดิวซ์สองเฟสคือฟอสฟอรัส(P)ในคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) ภายในเวลาไม่กี่นาที สีเหลืองของ NaAuCl_4 จะหายไปและกลายเป็นสีแดงทับทิมจากคอลลอยด์ของทองและเป็นการยืนยันอย่างชัดเจนเป็นครั้งแรกว่าทองในระดับคอลลอยด์จะให้สีแดงดังภาพที่ 2.7⁽¹⁷⁾



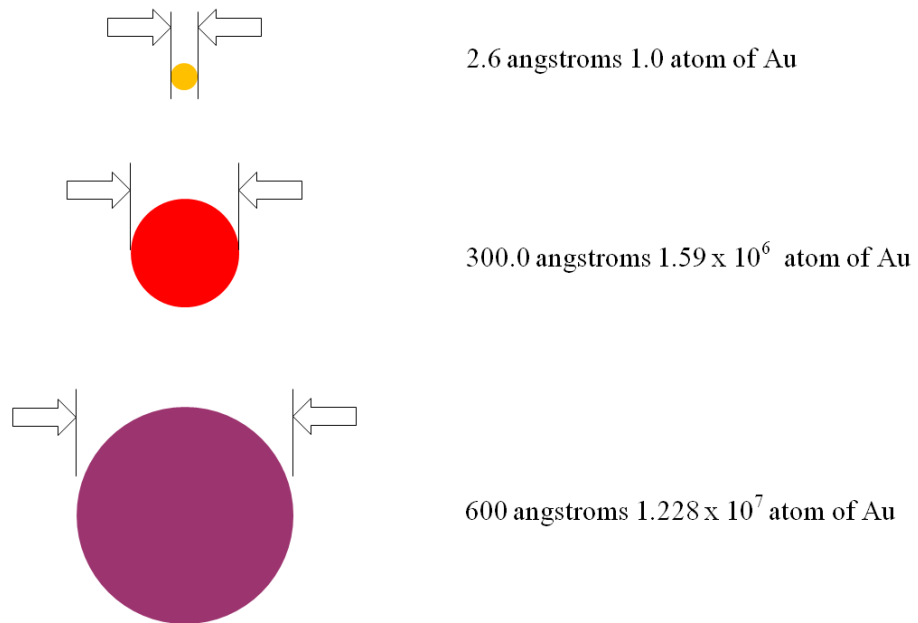
ภาพที่ 2.7 ทองคอลลอยด์ของฟาราเดย์

2.3. การเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกทองคำต่อสีของแก้ว

กลไกการพัฒนาให้เกิดสีในแก้วหรือที่เรียกว่า Striking นั้นเริ่มต้นจากการสัมผัสกันและถ่ายเทอิเล็กตรอนกันระหว่างไอออนทองคำกับตัวรีดิวซ์ ตัวรีดิวซ์จะทำการปลดปล่อยให้อะตอมทองคำกลายเป็นกลางทางไฟฟ้าและหลุดออกเป็นอิสระ ต่อมาอะตอมเหล่านี้จึงเคลื่อนที่เข้าหากันและรวมตัวเป็นคลัสเตอร์ในระบบ Face Center Cubic (FCC) เมื่อคลัสเตอร์เหล่านี้มีขนาดใหญ่เพียงพอ จะเกิดการสั่นพ้องของพลาสมอนบนพื้นผิวอนุภาคโลหะเหล่านี้กับสนามไฟฟ้าของโฟตอนที่ตกกระทบ เป็นผลทำให้โฟตอนสีแดงถูกปลดปล่อยเข้าสู่สายตาเรา และที่ความหนืดที่เหมาะสมของแก้วซึ่งเป็นตัวกลางจะส่งเสริมให้เกิดการแพร่ของอะตอมทองคำในกระบวนการเกิดนิวเคลียสให้เสร็จสิ้น และเมื่ออุณหภูมิของแก้วลดลงความหนืดของแก้วจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและยับยั้งกระบวนการแพร่และการเคลื่อนที่ของอะตอมทองคำ ผลก็คือแก้วจะปรากฏเป็นสีแดงอยู่ตลอดเวลา ความหนืดที่ไม่เหมาะสมในช่วงเวลาที่เทแก้วล้วนทำให้การเกิดผลึกผิดเพี้ยนไปจากที่ควรจะเป็นนำไปสู่การเติบโตของผลึกที่ไม่เท่ากันทุกทิศทาง การเติบโตของผลึกมากเกินไป และทำให้ได้สีที่ไม่พึงประสงค์ คือเกิดเป็นสีม่วง หรือ ฟ้า จากการดูกลืนพลาสมอนในช่วงความยาวคลื่นแสงที่เปลี่ยนไป รายละเอียดแสดงดังภาพที่ 2.8⁽¹⁸⁾ และ ภาพที่ 2.9⁽¹⁹⁾



ภาพที่ 2.8 อนุภาคนาโนของทองคำให้สีแดงเมื่อรูปร่างเป็นทรงกลม ในขณะที่รูปร่างอื่นๆให้สีม่วง



ภาพที่ 2.9 อนุภาคทองคำทรงกลมขนาดต่างกันให้สีที่ต่างกัน

ภาพที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสีที่เกิดระหว่างกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการโคของผลึกเมื่อไอออนของทองถูกรีดิวซ์กลายเป็นทองโลหะ ทองเหล่านี้เริ่มรวมตัวเข้าหาเป็นคลัสเตอร์เมื่อมีขนาดพอเหมาะและมีพื้นฐานเป็นทรงกลมจะมีสีแดงเมื่อมีพื้นฐานเป็นทรงรี หรือพื้นฐานอื่นๆจะให้สีม่วง และแม้จะเป็นทรงกลมดังภาพที่ 2.9 แต่เมื่อขนาดเปลี่ยนแปลงจะมีสีเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองอ่อนในเมื่อมีขนาดอยู่ในระดับ 2.6 อังสตรอมมีอะตอมทองคำแค่อะตอมเดียวกลายเป็นคลัสเตอร์ขนาด 300 อังสตรอม (30 นาโนเมตร) ที่มีอะตอมทองคำประมาณ 1.59×10^6 อะตอมจะให้สีแดง และจะกลายเป็นสีม่วงเมื่อขนาดคลัสเตอร์อยู่ที่ 600 อังสตรอม มีอะตอมทองคำประมาณ 1.228×10^7 อะตอม⁽¹⁹⁾

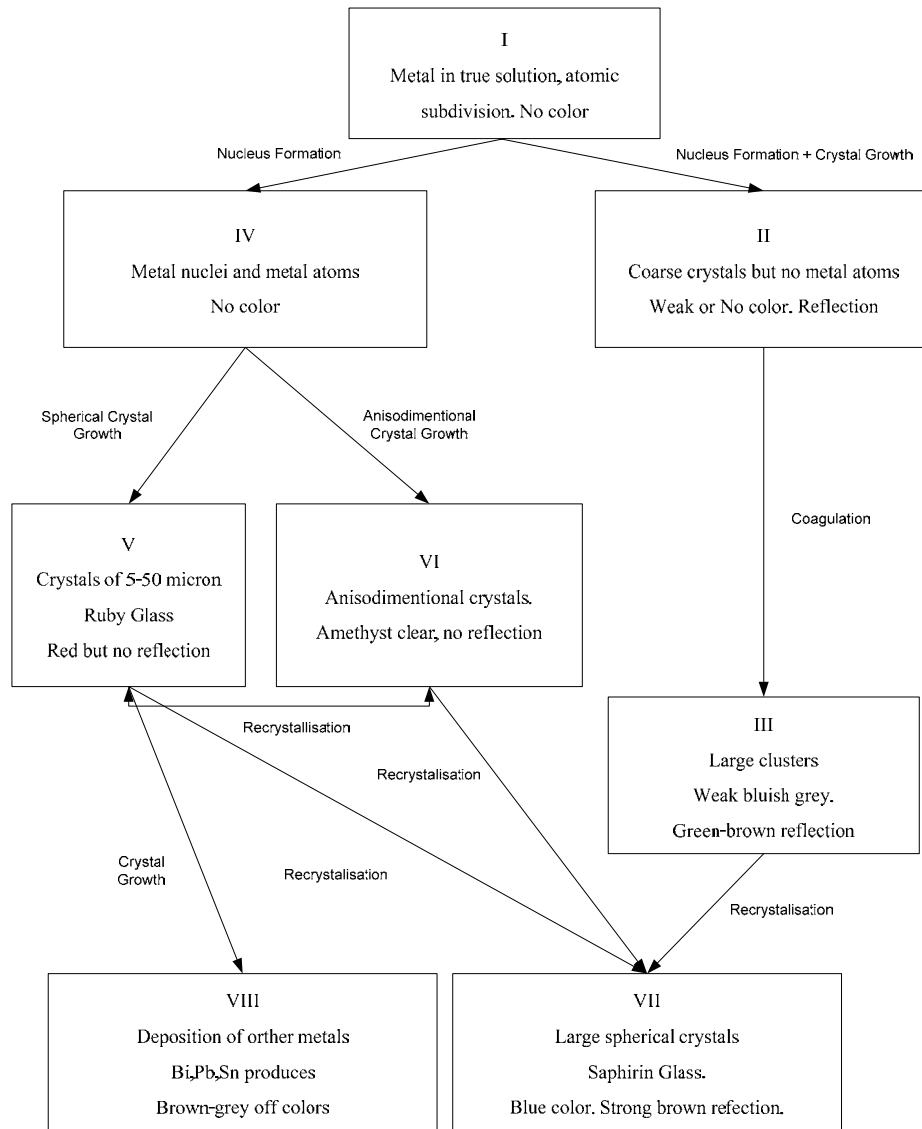
2.4. แก้วสีจากทองและแก้วสีไม่พึงประสงค์จากทอง

แม้ว่าสาเหตุการเกิดสีในแก้วสีแดงทับทิมจากทองจะเป็นที่เข้าใจแล้ว แต่ยังไม่มีการตรวจสอบว่าทำไมแก้วหอมเหลวที่เย็นตัวจึงมีลักษณะที่ใสในตอนแรก สิ่งนี้ไม่ได้เกิดขึ้นจากการปรากฏว่ามีเกลือที่ไม่มีสีของทอง แต่ Zsigmondy แสดงให้เห็นว่า การไม่มีสีเกิดขึ้นจากการเติมตัวรีดิวซ์ที่แรง โดย Zsigmondy ให้ความเห็นว่าโดยดั้งเดิมแก้วจากทองที่ไม่มีสีนี้ประกอบด้วยสารละลายของทองที่อึดตัวยิ่งยวดในตัวกลางที่เป็นเนื้อแก้ว โดยมีนิวเคลียสไอที่มีขนาดเล็กมาก และระหว่างการให้ความร้อนอีกครั้ง นิวเคลียสไอจะมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อถึงเลยจากจุดอึดตัวยิ่งยวด อนุภาคทองจะใหญ่พอที่จะส่งผ่านแสงสีแดง ไม่มีเหตุผลรองรับสมมติฐานว่าทองในแก้วดั้งเดิมที่ไม่มีสีนั้นเป็นสารละลายที่แท้จริงหรือไม่ และจากการเปรียบเทียบความคล้ายคลึงกันกับโลหะอัลคาไลน์อื่นๆ สิ่งหนึ่งที่คาดหวังคือสารละลายของโลหะทองจะมีสีเดียวกับไอทองคำ สิ่งนี้ไม่ใช่สิ่งจำเป็นในกรณีนี้ อย่างไรก็ตาม ตั้งแต่ Zsigmondy ตั้งสมมติฐานว่าทองในแก้วที่ไม่มีสีนี้ได้กระจายเป็นอนุภาคที่เล็กมากกว่าจะมีผลกระทบต่อแสง เป็นไปได้ว่าไม่ควรมองข้ามทองในสถานะนี้ ในการเชื่อมโยงนี้ วอน วายมาน(Von Weimarn) ชี้ว่า ในธรรมชาตินั้นทองที่ปรากฏใน Gold-bearing quartz ก็ปรากฏในลักษณะที่ไม่มีสีเช่นเดียวกัน⁽²⁰⁾

ปริมาณของทองในแก้วเพื่อให้เกิดสีแดงนั้นเป็นปริมาณที่น้อยมาก คือ 0.01% จะให้สีชมพู และ 0.1% ให้สีแดงสว่าง การค้นพบค่านี้นี้เป็นความบังเอิญเมื่อลูกบดบอแรกซ์ซึ่งใช้ตรวจสอบ Trace element ในสารเคมี เกิดมีสีแดงเมื่อสารเหล่านั้นมีทองเจือปน การเปลี่ยนสีนี้ปัจจุบันจึงใช้สำหรับการทดสอบ Borax bead เพื่อหาธาตุปริมาณน้อยในสารละลาย⁽²⁰⁾

แก้วสีแดงทับทิมจากทองคือแก้วชนิดที่มีอนุภาคทองในระดับนาโนเมตรกระจายอยู่ภายใน เกิดเป็นสีแดง แก้วสีแดงทับทิมจากทองโดยทั่วไปใช้ทำเป็นเครื่องประดับตกแต่งบ้านเรือน แต่ในปัจจุบันแก้วชนิดนี้ใช้สำหรับการใช้งานทางเทคนิค แก้วสีแดงจากทองคำโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้โดยการเติมสารตั้งต้นทองคำนั้นอยู่ในระดับ ppm ด้วยปริมาณทองที่เป็นสารตั้งต้นเท่ากัน แก้ว

สามารถเกิดเป็นสีต่างๆได้ เช่นสี Amethyst ,เทาอมฟ้าอ่อน,น้ำตาลอมเทา และสีน้ำเงิน จากภาวะในการเกิดนิวเคลียส การโตของผลึกและการตกผลึกกลับที่แตกต่างกัน จากหลายปัจจัยทั้งกระบวนการทางความร้อน เวลา อุณหภูมิ ความหนืดของแก้วและการตกผลึกกลับแยกตัวออกจากแก้วของทอง แก้วกลุ่มต่างๆ และสีที่ปรากฏแสดงตามภาพที่ 2.10⁽²¹⁾



ภาพที่ 2.10 แก้ว Gold Ruby กลุ่มต่างๆ

2.5. อิทธิพลของความเค้นในเนื้อแก้วต่อสีของ Gold Ruby Glass

เพื่อทำการศึกษาวาระหว่างการอบอ่อนหากยังคงมีความเครียดตกค้างอยู่ในเนื้อแก้ว อิทธิพลของความเค้นดังภายในเนื้อแก้วจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (Deformation) ของ

อนุภาคทองในระดับนาโนเมตร ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมซึ่งควรจะให้สีแดง เปลี่ยนเป็นสีม่วง เนื่องจากกลายเป็นทรงรีเนื่องจากแรงเค้นดึงที่กระทำต่ออนุภาคทอง⁽²²⁾ รูปร่างที่เปลี่ยนแปลงไปย่อมมีผลกระทบต่อสมบัติ Surface Plasmon Resonance⁽²³⁾ ตรวจสอบเบื้องต้น ด้วยสมมุติฐานว่า บริเวณใดที่ตรวจพบว่ามีค่าความเครียดสูง สีของแก้วบริเวณนั้นควรจะเกิดสีม่วง หากรูปแบบของสีม่วงที่เกิดตรงกันกับรูปแบบของการกระจายตัวของความเค้นที่แสดงโดยเครื่อง Strainmatic Imaging Polarimeter แสดงว่าความเค้นตกค้าง มีผลต่อสีของแก้ว ดังนั้นแม้ว่ากระบวนการแพร่ของทองในเนื้อแก้วจะดี แต่หากยังหลงเหลือความเครียดจากกระบวนการขึ้นรูป ความเครียดตกค้างเหล่านี้จะมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความสม่ำเสมอของสีแก้ว และยังสามารถสรุปได้อีกหนึ่งคือ อนุภาคทองไม่ได้เสีรูปร่างแต่อย่างใด แต่อนุภาคทองทรงกลมซึ่งมีสมบัติ Surface Plasmon Resonance สอดคล้องกับการเกิดสีม่วงในแก้วมีขนาดใหญ่กว่าทองในบริเวณอื่นที่ให้สีแดง ทำให้บริเวณนั้นมีความเครียดสูงกว่าบริเวณอื่นๆ อิทธิพลของความเครียดในเนื้อแก้วมีผลกระทบต่อสมบัติทางแสงของอนุภาคระดับนาโนของทอง เนื่องจากความเครียดที่ผิวอนุภาคระดับนาโนจะเหนี่ยวนำให้เกิดการหดตัวของแลตทิซในอนุภาคที่เล็กอย่างมาก เมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 5 นาโนเมตร ผลจะยิ่งมากขึ้นเมื่ออนุภาคเหล่านี้ฝังตัวอยู่ในของแข็งที่ต่างกันหรือกระจายอยู่ในแก้ว การเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ การเพิ่มความดัน การให้แรงภายนอก การเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือให้ความดันแก้ววัสดุที่ทองฝังตัวอยู่ โดยผลจากความเครียดดึงและความเครียดอัด จะเปลี่ยนแปลงค่าฟังก์ชันไดอิเล็กทริกของอิเล็กตรอนทั้งส่วนที่เป็น แกนและส่วนของวาเลนซ์อิเล็กตรอน ทำให้เกิด Surface damping effect เพิ่มมากขึ้นทำให้ลด Mean free path ของอิเล็กตรอนใน Volume confinement particle สิ่งนี้จะทำให้เกิดการ Shift ของ Plasmon resonance wavelength เมื่อเทียบกับอนุภาคที่ไม่ได้ติดอยู่ภายใต้ความเครียด จากการศึกษาในอนุภาคทองทรงกลมขนาด 100 นาโนเมตร และอนุภาคที่ขนาดเล็กกว่านี้อีกจำนวนมากพบว่าเมื่อติดอยู่ภายใต้ความเครียดดึงจะทำให้เกิด Blueshift ของ Plasmon resonance wavelength นอกจากนั้นยังเพิ่มทั้ง Absorption และ Scattering efficiencies ในขณะที่ความเครียดอัดจะทำให้เกิด Redshift ของ Plasmon resonance wavelength แต่ข้อแตกต่างที่สำคัญสำหรับอนุภาคทองคำที่มีขนาดเล็กกว่าก็คือความสำคัญของ Damping effect ที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคลดลง โดยเมื่อขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงอย่างมากจนน้อยกว่าค่า Mean free path ของอิเล็กตรอน โดยค่า Mean free path ของอิเล็กตรอนในทองมีค่าประมาณ 50 นาโนเมตร ผลจาก Damping effect ที่มากขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงและกระเจิงแสงลดลง⁽²⁴⁾

2.6. การเปลี่ยนแปลงความหนืดของแก้วตามอุณหภูมิและการอบอ่อนแก้ว

การอบอ่อน (Annealing) คือกระบวนการในการลดอุณหภูมิแก้วลงอย่างช้าๆ เพื่อปลดปล่อยความเครียดภายในเนื้อแก้วหลังจากการขึ้นรูป โดยใช้เตาที่สามารถควบคุมอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ แก้วที่ไม่ผ่านการอบอ่อนนั้นจะเกิดรอยร้าวและแตกเป็นชิ้นๆ ได้ง่ายเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือได้รับแรงกระทำเพียงเล็กน้อย การอบอ่อนแก้วจึงถือเป็นกระบวนการที่กำหนดความแข็งแรงของแก้ว ถ้าแก้วไม่ผ่านการอบอ่อน แก้วจะมีความเครียดจากความร้อนตกค้างอยู่มากระหว่างการเย็นตัวอย่างรวดเร็วของแก้ว และทำให้ความแข็งแรงโดยรวมของแก้วลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ความหนืดของแก้วนั้นเปลี่ยนแปลงสูงมาก ตามปกติจะใช้สเกลเป็นลอการิทึมเพื่อแสดงความหนืด โดยจะมีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและเพิ่มขึ้นสูงมากเมื่อเย็นตัวจากของเหลวกลายเป็นแก้ว ที่ที่จุดหลอมเหลวจะมีความหนืดน้อยกว่า 10^3 Pa.s แก้วที่หลอมเหลวจะเหลวพอที่จะได้ฟองหรือทำให้เป็นเนื้อเดียวกันได้

เมื่อความหนืดของแก้วอยู่ในช่วง 10^3 ถึง 10^6 Pa.s สามารถนำมาเป่าขึ้นรูปหรือขึ้นรูปในแบบได้

10^3 Pa.s เป็นจุด Working Point แก้วสามารถขึ้นรูปและจัดการย้ายตำแหน่งได้ ความหนืดต่ำพอที่จะผ่านการขึ้นรูปด้วยแรงเฉือนได้แก่ Pressing และ Blowing และความหนืดสูงพอที่จะคงรูปร่างไว้ได้หลังจากไม่มีแรงเฉือนแล้วได้

ที่จุด Littleton softening point เป็นจุดที่แก้วยังสามารถไหลได้ โดยแท่งแก้วกลมที่มีความยาว 24 เซนติเมตรและเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.7 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมินี้แก้วนี้จะมีอัตราการยืดอยู่ที่ 10 มิลลิเมตรต่อนาที ด้วยน้ำหนักของตัวเอง

อุณหภูมิ Glass transition จะเป็นช่วงที่แก้วมีความหนืดประมาณ 10^{12} ถึง $10^{12.5}$ Pa.s ในขณะที่ระดับของความหนืดเพิ่มขึ้นนี้ ของเหลวเย็นขวยคดียังนี้ไม่มีเวลาที่จะจัดเรียงตัวเองให้เป็นระเบียบแต่กลายเป็นสถานะที่เป็นแก้วแทน

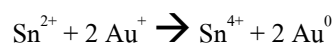
ที่ Annealing Temperature ที่อุณหภูมิอบอ่อนความหนืดจะมีค่าเท่ากับ 10^{12} Pa.s เป็นอุณหภูมิที่เกิดการ Relaxation ของความเค้นตกค้างได้ภายใน 15 นาที โดยกระบวนการอบอ่อนถือเป็นกระบวนการสำคัญที่จำเป็นต้องทำเพื่อกำจัดความเค้นคิงที่ตกค้างภายในแก้วออกไป

แก้วหลังจากอบอ่อน เมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ ด้วยอัตราที่กำหนดไว้ล่วงหน้าจนต่ำกว่า Strain point คือที่ความหนืดประมาณ $10^{13.5}$ Pa.s ที่อุณหภูมินี้แก้วจะเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องโดยไม่เกิดการแตกเสียหายจากความเค้นตกค้างอีก สิ่งที่จะต้องเข้าใจและควบคุมเกี่ยวกับความเค้นตกค้างในแก้วต่อการเกิดสีแดง คือความสำคัญในการควบคุมรูปร่างของทองให้มีรูปร่างเป็นทรงกลมและมีขนาดที่เหมาะสมในตัวกลางที่เป็นแก้วที่มีความหนืดเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิตลอดเวลาและสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้เมื่อได้รับแรงภายนอก นอกจากนั้นความเค้นคิง หรือ

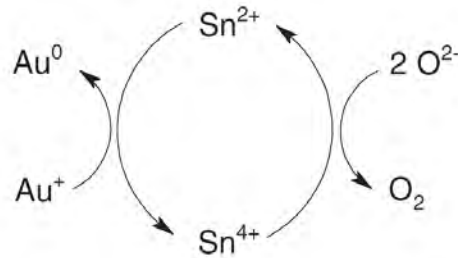
ความเค้นอัดภายในเนื้อแก้วสามารถทำให้รูปร่างของอนุภาคนาโนบิดเบี้ยวจากทรงกลมและให้แถบการดูดกลืนพลาสมอนที่ผิดเพี้ยนไป ทำให้ไม่เกิดสีที่ต้องการและขาดความสม่ำเสมอของสีในแก้วระหว่างการขึ้นรูป

2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

S.haslbeckและคณะ⁽⁵⁾ ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของดีบุกต่อการก่อตัวของอนุภาคนาโนของทองในแก้วสีแดงด้วยเทคนิค ^{197}Au และ ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy ควบคู่กันเพื่อศึกษาผลของการเติมดีบุกลงในแก้วเพื่อเร่งการก่อตัวของอนุภาคนาโนของทองระหว่างการอบอ่อนที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ และพบว่าแก้วซึ่งมีสีม่วงแดงเมื่อไม่มีการเติมดีบุก เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเมื่อมีการเติมดีบุก ซึ่งการศึกษาด้วย ^{197}Au และ ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy ควบคู่กัน เพื่อศึกษาอันตรกิริยาระหว่างอะตอมดีบุกกับอะตอมทองคำในอนุภาคทองโลหะ โดยผลจาก Mössbauer Spectroscopy จะใช้ชี้วัดกลไกในการเร่งจลนศาสตร์ของการก่อตัวของอนุภาค ซึ่งทำให้เกิดนิวคลีโอขนาดเล็กจำนวนมาก และผลในการลดลงของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคทอง โดยค้นพบว่าการเติมดีบุกลงไปให้กระจายตัวดีในเนื้อแก้วจะสามารถลดการกระจุกตัวของนิวคลีโอของทองได้ทำให้สามารถป้องกันไม่ให้เกิดขนาดอนุภาคทองที่มีขนาดใหญ่ เนื่องจากดีบุกจะทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวหรือ Surfactant ที่ผิวของอนุภาคทองทำให้แรงตึงผิวของอนุภาคทองลดลง กลไกนี้ทำให้เกิดความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกมากกว่าอนุภาคทองที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากมีค่าอัตราส่วน Surface to bulk atomic ratio ที่ต่ำกว่า นอกจากนั้นยังพบคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของดีบุก ซึ่งอธิบายกลไกปฏิกิริยาที่เกิดใน Purple of Cassius ซึ่งเกิดจากคอลลอยด์ของ Sn(IV) hydroxide และทองโลหะระดับคอลลอยด์อยู่ด้วยกัน โดยถ้าปริมาณ Sn^{2+} มีปริมาณมากพอที่จะรีดิวซ์ไอออนบวกของทองได้หมดปฏิกิริยาจะเป็นไปตามสมการ

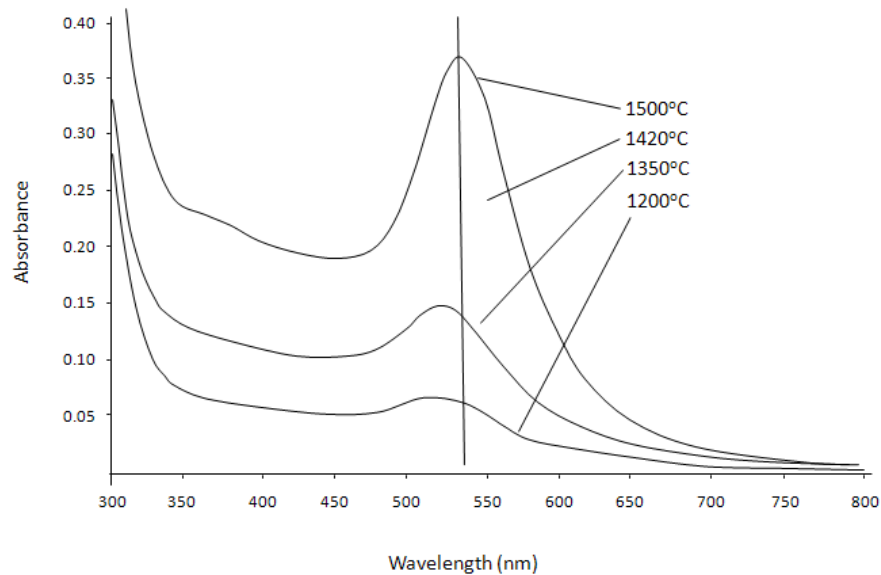


แต่หากว่าปริมาณ Sn^{2+} มีน้อยไม่พอที่จะรีดิวซ์ทองไอออนได้หมดอย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิอบอ่อน Sn(II) ที่ถูกใช้ไปจะเปลี่ยนอยู่ในรูป Sn(IV) และกลับเป็น Sn(II) อีกครั้งเป็นวัฏจักร ถ้าสมดุลรีดอกซ์ระหว่าง Sn(II) และ Sn(IV) เร็วพอ ดีบุกจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 2.11⁽⁵⁾



ภาพที่ 2.11 สมดุลรีดอกซ์ระหว่าง Sn(II) และ Sn(IV)

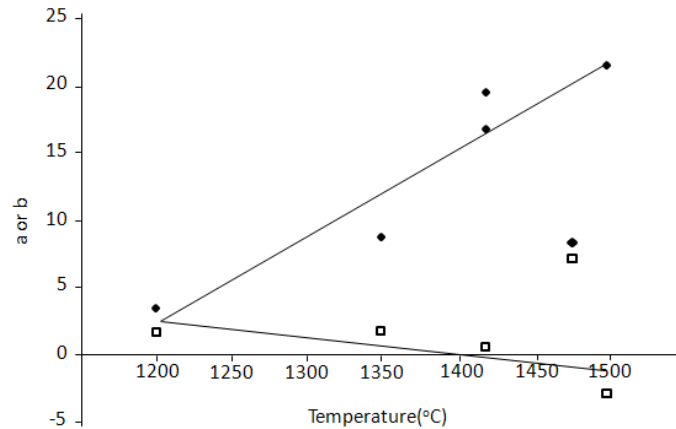
C. stalhandske และคณะ⁽⁸⁾ ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของเหล็กและซีลีเนียมต่อการเกิดสีของแก้วสีแดงอย่างเป็นระบบโดยพบว่าเมื่อมีการแปรเปลี่ยนอุณหภูมิในการหลอมแก้วที่อุณหภูมิต่างๆ จาก 1200 °C ถึง 1500 °C โดยแก้วทั้งหมดมีการเติมทอง 100 ppm, SeO₂ 25 ppm ภาพที่ 2.12⁽⁸⁾ แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของแก้วที่หลอมที่อุณหภูมิต่างๆและไม่ได้ผ่านกระบวนการทางความร้อนเพิ่มเติม



ภาพที่ 2.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆของแก้วที่หลอมอุณหภูมิแตกต่างกัน

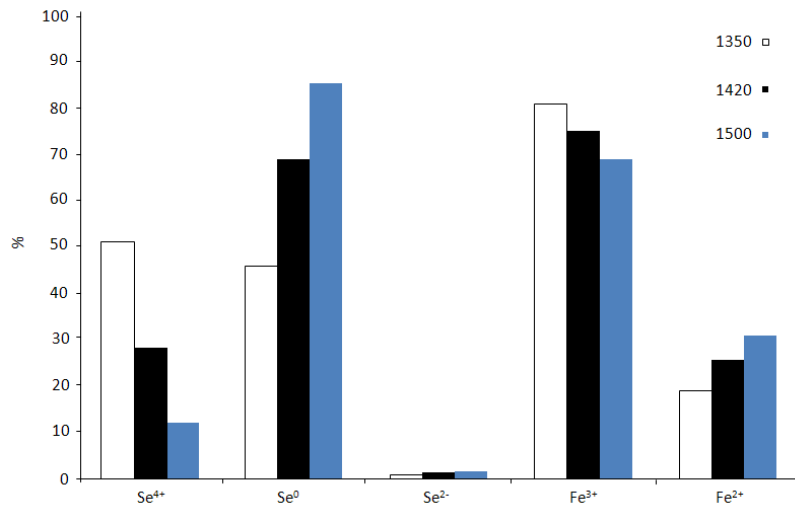
พบว่าหากหลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1200 °C แก้วที่ได้ยากต่อการเกิดสี ในขณะที่แก้วที่มีสีเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 1500 °C การเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการหลอมสังเกตได้จากการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 530 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเป็นตัวบ่งชี้ถึงความเข้มของสีที่เกิดขึ้น และยังพบการดูดกลืนสีเพิ่มเติมที่ความยาวคลื่นประมาณ 378 นาโนเมตร เกิดขึ้นในแก้วที่หลอมที่อุณหภูมิ 1500 °C โดยการดูดกลืนนี้จะเกิดในแก้วที่มีการใช้ ซีลีเนียมออกไซด์และทองเป็นสารตัวเติมเท่านั้น และจะพบว่าเมื่อหลอมแก้วที่อุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณซีลีเนียมในแก้วจะลดลง แต่จากการวิเคราะห์

บ่งชี้ว่าการที่สีมีความเข้มขึ้นไม่ได้เกิดจากการลดลงของปริมาณซีลีเนียมในแก้ว แต่เกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการละลายลงในแก้วมากขึ้นของทองตามอุณหภูมิการหลอมที่มากขึ้นสีของแก้วที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเป็นอุณหภูมิในการหลอมแสดงตามภาพที่ 2.13⁽⁸⁾



ภาพที่ 2.13 ระบบสี $L^*a^*b^*$ ของแก้วสูตรเดียวกันเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการหลอม

จากการศึกษาเกี่ยวกับการแปรเปลี่ยนองค์ประกอบของ Base glass จะพบว่าหากใช้ K_2O เป็น Alkali flux เพียงชนิดเดียวโดยไม่มีการใช้ Na_2O เลยจะทำให้แก้วไม่เกิดสีแดงเลย ในขณะที่ถ้าใช้แต่ Na_2O เพียงอย่างเดียวก็จะให้สีม่วง แม้จะผ่านการ Heat treatment เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แก้วโพแทสเซียมก็ยังไม่เกิดสี ในขณะที่แก้วโซเดียมจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงเข้ม และแก้วที่ใช้ Base glass ตามปกติจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน เป็นการค้นพบว่ามีความจำเป็นต้องใช้ Na_2O และ K_2O ควบคู่กันเพื่อให้ได้แก้วสีแดง เนื่องจากโดยลำพังการใช้แต่ Na_2O และ K_2O ล้วนๆเป็น Alkali flux จะทำให้แก้วมีความหนืดไม่เหมาะสมต่อการสไตรกิง จากการศึกษาปริมาณและการกระจายตัวของเลขออกซิเดชันต่างๆของซีลีเนียมในแก้วเมื่อหลอมที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 2.14⁽⁸⁾



ภาพที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของซีลีเนียมในสถานะเลขออกซิเดชันต่างๆเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิการหลอม

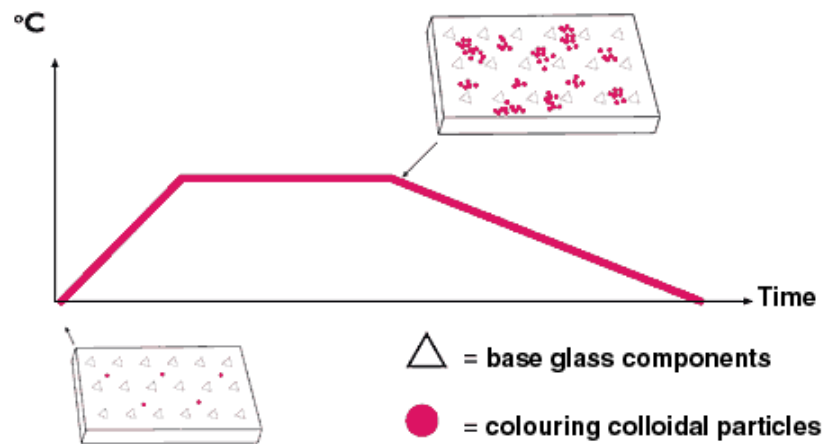
โดยซีลีเนียมจะพบอยู่ในแก้วอยู่ในรูปหลักๆสี่สถานะเลขออกซิเดชันได้แก่ -1,0,+4 หรือ +6 จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ตามวิธีของ Muller และ Simon ทำให้ C. stalhandske และคณะ พบว่าเมื่ออุณหภูมิการหลอมอยู่ที่ 1420 °C จะมี Se⁰ เป็นหลัก Se⁴⁺ มีมากเป็นอันดับสอง และสถานะอื่นๆอีกสองสถานะ จะพบในระดับต่ำทุกอุณหภูมิ และเมื่อแก้วที่หลอมเหลวเย็นตัวลง ปริมาณ Se²⁻ จะเพิ่มขึ้น Se⁰ และ Se⁴⁺ จะลดลง แต่เมื่อหลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1500 °C Se⁰ จะมีปริมาณที่สูงมาก เป็นปัจจัยหลักในการทำให้เกิดสีแดงที่เข้มกว่าการหลอมที่อุณหภูมิต่ำๆ และเมื่อแก้วที่หลอมเหลวเย็นตัวลงมาถึงอุณหภูมิ 850 °C ปริมาณของ Se²⁻ ที่เพิ่มขึ้น และ Se⁰ ที่ลดลงจึงจะมีปริมาณเท่ากัน ซึ่งเป็นตัวชี้วัดที่สำคัญเกี่ยวกับอิทธิพลของซีลีเนียมต่อการก่อตัวของทองในแก้วสีแดงว่า Se ในรูปโลหะหรือ Se²⁻ ที่มีอิทธิพลมากที่สุดต่อการก่อตัวของทอง นอกจากนั้นสถานะทางออกซิเดชันของเหล็กในแก้วยังเปลี่ยนตามอุณหภูมิการหลอมแก้วอีกด้วย โดยปริมาณ Fe²⁺ เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการหลอม แต่อัตราส่วนระหว่าง Fe²⁺/Fe³⁺ ก่อนข้างคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงระหว่างที่แก้วเกิดการเย็นตัว ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ Fe²⁺ จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ในแก้ว ปฏิกิริยารีดักชันของ Se เป็น Se²⁻ ในน้ำมีศักย์รีดอกซ์ต่ำ ดังนั้น Se²⁻ จึงควรส่งเสริมปฏิกิริยารีดักชันของทองได้แม้ว่าจะมีปริมาณซีลีเนียมค่อนข้างต่ำก็ตาม แต่ไม่ใช่แค่ตัวรีดิวซ์จะมีความสำคัญเท่านั้น เหล็กออกไซด์ก็มีส่วนช่วยด้วย จากการศึกษาแก้วที่มีการเติมเหล็กออกไซด์เป็นสารตัวเติมเท่านั้นกับแก้วที่พยายามกำจัดเหล็กออกไซด์ออกไปจนเหลือในแก้วเพียงแค่ 5 ppm แก้วทั้งคู่กลับมีสีแดงที่อ่อนกว่าแก้วที่มีเหล็กออกไซด์ปริมาณ 100 ppm ที่เป็นเช่นนี้เป็นเพราะว่าถ้ามีแต่การเติมเหล็กออกไซด์ลงไปโดยไม่มีการเติมซีลีเนียมออกไซด์ แก้วจะเกิดสีเข้มมากในช่วงแรกหลังจากเวลา

24 ชั่วโมงของการผ่านกระบวนการทางความร้อน เมื่อสีเขียวของเหล็กหายไป แก้วจึงจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงเข้ม เพราะ Fe^{2+} ออกซิไดซ์เป็น Fe^{3+} Bamford เสนอว่าซิลิเนียมจะทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) โดยทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ด้วย และยังทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกให้กับทองที่ถูกรีดิวซ์ด้วยเหล็กอีกที หรือความเป็นไปได้อีกทางก็คือซิลิเนียมทำให้จลนศาสตร์ในระบบปิดของทองกับเหล็กดีขึ้นนั่นเอง

Jiawei Sheng และคณะ⁽²⁵⁾ ได้ทำการศึกษาการก่อตัวของคลัสเตอร์ทองคำในระดับนาโนเมตรในแก้วโซดาไลม์ การใช้เทคนิค Ion Implantation เพื่อผลิตแก้วสีเดงนั้นสามารถควบคุมบริเวณที่จะเกิดผลึกทองและความลึกในการเกิดผลึกจากผิวแก้วได้ด้วยการควบคุมพลังงานของลำไอออนมวลของไอออน และกระบวนการทางความร้อน แต่วิธีนี้ไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้การผลิตจริงในโรงงานเนื่องจากการที่ต้องใช้ปริมาณโคสของไอออนสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนสูงคือต้องใช้มากกว่า 10^{17} ต่อตารางเซนติเมตร และนอกจากนั้นยังเป็นการทำลายตัวเนื้อแก้วที่เป็นเมตริกซ์เนื่องจากระดับพลังงานที่ใช้สูงถึงระดับเมกะอิเล็กตรอนโวลต์ ในการทดลองของ Jiawei Sheng และคณะจึงใช้วิธีการฉาย X-ray และตามด้วยการอบอ่อนในบริเวณเฉพาะแทนที่วิธี Ion Implantation พบว่าแก้วที่หลอมได้ด้วยการเติมทองและตัวรีดิวซ์ เมื่อไม่มีการฉายรังสี X-ray จะไม่มีสีและจะทองจะอยู่ในรูปไอออนของทอง (Au^{+}) จากการศึกษาด้วย Fluorescence Spectroscopy จะมี Fluorescence spectrum แสดงพีคที่ 370 นาโนเมตรแสดงถึงพีคของทองในรูปไอออนอิสระ (Au^{+}) ซึ่งตามปกติทองในรูป Au^{+} จะไม่สามารถถูกรีดิวซ์เป็น Au^0 และก่อตัวเป็นคลัสเตอร์ได้เลย จนกว่าจะมีการอบอ่อน ในการทดลองมีการฉายรังสี X-ray ซึ่งเมื่อแก้วได้รับรังสี X-ray จะกระตุ้นให้เกิด อิเล็กตรอนกับโฮลขึ้นเป็น defect ในแก้ว พบว่าแก้วที่ฉายรังสีไป 5 นาทีจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลได้ แต่เมื่อนำแก้วสีน้ำตาลมาอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแก้วจะกลับเป็นใสอีกครั้งเนื่องจากการรวมตัวกลับคืน (recombination) ของ defect โดยกระบวนการเกิดสีน้ำตาลสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากไอออนของทองจะจับอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยรังสี X-ray ไว้และกลายเป็น Au^0 ซึ่งกระบวนการนี้ได้รับการยืนยันว่าถูกต้อง โดยแก้วที่ได้รับการฉายรังสี X-ray จะต้องไม่ปรากฏพีค Fluorescence Emission ของ Au^{+} อีกเนื่องจากได้กลายเป็น Au^0 หมด ซึ่งพบว่าผลการทดลองสอดคล้อง แต่เนื่องจากแม้ว่าทองจะถูกรีดิวซ์เป็น Au^0 แล้วก็ตาม แต่ที่อุณหภูมิห้องนั้นทองโลหะเหล่านี้ไม่สามารถที่จะมารวมตัวกันก่อให้เกิดคลัสเตอร์ที่จะเกิดเป็นสีเดงได้ และยังต้องการการทำ Heat treatment และทำการศึกษาการ Striking ด้วยการตรวจสอบฟิสิกดุกคลื่นพลาสมอนที่ 530 นาโนเมตร และค้นพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนให้สูงขึ้นโดยแต่ละอุณหภูมิใช้เวลาเท่าๆกันไม่ได้ทำให้ฟิสิกการดุกคลื่นมีความสูงมากขึ้นแต่จะคงที่ตลอดเวลาที่เพิ่มอุณหภูมิ แต่ความสูงพีคจะสูงขึ้นและสุดท้ายจะคงที่เมื่อมีการเพิ่มเวลาในการอบอ่อนเนื่องจาก

ขีดจำกัดของการแพร่ของทองในเนื้อแก้วซึ่งทำให้แก้วเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีแดงเข้มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการอบอ่อน และการเพิ่มเวลาในการฉายรังสีในช่วงแรกก่อนการอบอ่อนเพื่อเป็นการเพิ่มปริมาณของทองในรูป Au^0 ก็ทำให้ได้สีแดงเข้มเช่นเดียวกัน แม้การกระตุ้นด้วยรังสี X-ray ในระยะสั้นก็ยังทำให้เกิดสีแดงได้แต่ต้องใช้ระยะเวลาในการอบอ่อนที่นานขึ้นแทนเพื่อให้ได้สีแดงเข้ม













S.haslbeck ⁽²⁶⁾ ยังได้ศึกษาแก้วสีแดงโดยมีจุดประสงค์หลักในการพัฒนาให้เกิดแก้วสีแดงโดยไม่จำเป็นต้องผ่านการ Heat Treatment ด้วยการหาสารตัวเติมที่เหมาะสม ภาพที่ 2.15⁽²⁶⁾ อธิบายว่าสีแดงในแก้วเกิดจากอนุภาคทองคำคอลลอยด์กระจายอยู่ในเนื้อแก้ว



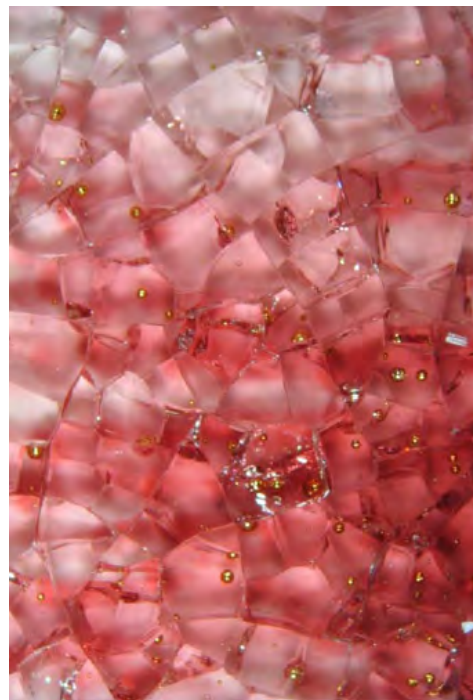
ภาพที่ 2.15 สีที่เกิดขึ้นจากการอบอ่อนเกิดขึ้นจากการก่อตัวของอนุภาคคอลลอยด์ที่มีขนาดเหมาะสมโดยขนาดที่ให้สีแดงมีขนาดอยู่ระหว่าง 10 ถึง 80 นาโนเมตร

เนื่องจากแก้วสีแดงจากทองคำมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการจะเกิดสีแดงในแก้วนั้นอนุภาคทองจะต้องมีขนาดพอเหมาะซึ่งต้องอาศัยเวลาและอุณหภูมิที่ถูกต้องสำหรับกระบวนการทางความร้อนและใช้ได้กับ Base glass ที่เหมาะสมเท่านั้นดังนั้นแก้วสีแดงจากทองจึงผลิตค่อนข้างยาก เพื่อทำความเข้าใจแก้วสีแดงให้มากขึ้น S.haslbeck จึงเริ่มศึกษาความสามารถในการละลายของทองในแก้ว การเกิดนิวคลีโอ และการเติบโตของผลึกทองในแก้วโดยใช้แก้วทางการค้าและแปรเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างทองกับซิลิเนียม ตามมาด้วยการแปรเปลี่ยนเวลา และอุณหภูมิในการอบอ่อน และทำการศึกษาเพิ่มในส่วนของสูตรแก้ว Base glass และสารตัวเติม ด้วยการเปลี่ยนจากการใช้แก้วทางการค้ามาใช้แก้วที่มีองค์ประกอบอย่างง่ายเพื่อให้เกิดความง่ายต่อการศึกษาอิทธิพลของสารตัวเติมแต่ละส่วนต่อการพัฒนาเกิดเป็นสีแดงหรือการสัตรีงของสีแดงในแก้วด้วยการศึกษาสารตัวเติมได้แก่ ซิลิเนียม, ดีบุก, ตะกั่ว, บิสมัท, ไททานเนียม และเหล็ก ซึ่งจาก

การเติมแร่ทองและซีลีเนียมพบว่าสามารถให้สีแดงเข้มที่มีเฉดถูกต้องได้ โดยเฉดสีที่เกิดแบ่งตามภาพที่ 2.16⁽²⁶⁾ แต่ยังไม่ทราบหน้าที่ของซีลีเนียมที่ชัดเจนแน่นอนและพบการรวมตัวของทองอยู่ที่ก้นเบ้าหลอมอะลูมินาดังภาพที่ 2.17⁽²⁶⁾

	แดง	Gold ruby	Amethyst	Brown
สีอ่อน				
สีธรรมดา				
สีเข้ม				

ภาพที่ 2.16 การแบ่งระดับความเข้มเฉดสีแก้ว



ภาพที่ 2.17 ก้อนทองบริเวณก้นเบ้าหลอม

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะแบ่งการดำเนินการวิจัยเป็น 4 ส่วนเพื่อให้ครอบคลุมขอบข่ายและวัตถุประสงค์ในการดำเนินงานดังนี้

3.1. ส่วนที่ 1 การวิเคราะห์สมบัติแก้วตั้งต้น (Base glass) และหาปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

3.1.1. การเลือกสูตรแก้วและการเตรียม Base glass

สูตรแก้วที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้สูตรแก้วที่มีความเหมาะสมต่อการเกิด Self-striking ของ Gold ruby glass โดยมีแก้วตั้งต้น (Base glass) ที่มีความหนืดเหมาะสมและไม่มีฟองอากาศ เนื่องจากต้องมีการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของแก้วหลายประการ ตารางที่ 3.1 แสดงสูตรของแก้วตั้งต้น ที่ใช้ในการผลิตแก้วสีแดง โดยแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ออกไซด์โดยน้ำหนัก⁽²⁷⁾

ตารางที่ 3.1 สูตร Base glass ที่ใช้ในการทำแก้วสีแดง

ออกไซด์	weight %
SiO ₂	71.29
CaO	10.89
Na ₂ O	10.89
K ₂ O	5.94
PbO	0.99

การเตรียม Base glass

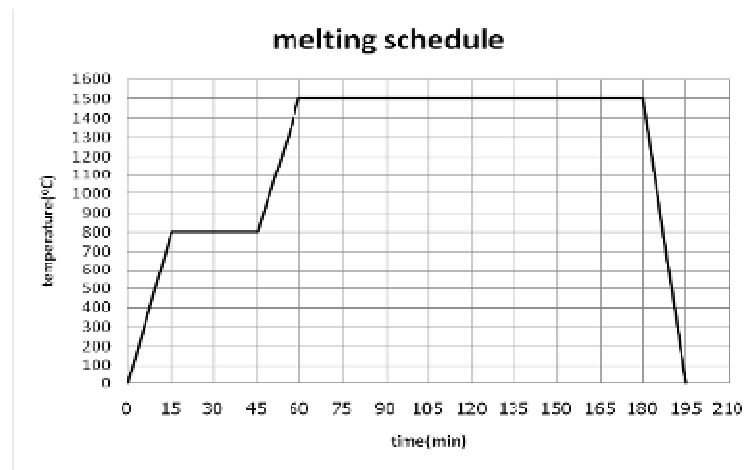
สารเคมีที่ใช้ในการหลอมแก้วจะใช้ สารประกอบออกไซด์และคาร์บอเนตเป็นหลัก โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. ทำการชั่งวัตถุดิบ Chemical Grade ได้แก่ SiO₂, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Pb₃O₄ ให้ได้ตามสูตรออกไซด์ของ Base glass ที่ต้องการ ตามตารางที่ 3.1 ผสมให้เข้ากัน ในถุงพลาสติก
2. นำผงวัตถุดิบที่ผสมเข้ากันแล้วใส่ลงในเบ้าอะลูมินา
3. นำวัตถุดิบไปหลอมตามตารางการหลอมดังแสดงในภาพที่ 3.1 โดยจะมีการคงอุณหภูมิที่ 800 °C เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อลดความรุนแรงของปฏิกิริยา Decarbonization ของ CaCO₃ และ Na₂CO₃ ที่อุณหภูมิ 848 °C และ 851 °C ตามลำดับ เนื่องจากเตามี Heating rate ประมาณ 20 °C / นาที

และในสูตรมีการใช้ CaCO_3 ร่วมกับ Na_2CO_3 ในวัตถุดิบรวมประมาณ 21 เปอร์เซ็นต์ทำให้มีปริมาณก๊าซ CO_2 ปะทุออกมามาก

4.เพิ่มอุณหภูมิไปถึง 1500°C และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงนำแก้วออกจากเตาหลอมมาเทลงแบบทองเหลืองที่อุ่นให้ร้อนบน Heating plate

5.นำชิ้นงานแก้วที่ขึ้นรูปแล้วไปอบอ่อนที่ 550°C ในเตา annealing เพื่อคลายความเครียดในเนื้อแก้ว



ภาพที่ 3.1 ตารางการหลอมแก้ว Base glass

3.1.2. การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและความหนืดของ Base glass

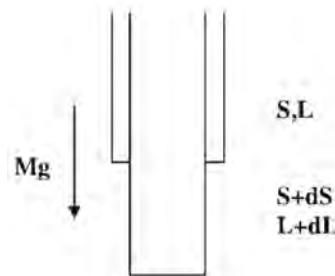
หลังจากแก้วได้ผ่านการหลอมและอบอ่อนแล้ว สมบัติทางความร้อนเช่นสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน อุณหภูมิการเกิดแก้ว (Glass transition temperature) อุณหภูมิการอ่อนตัว (Softening point) ถูกวิเคราะห์เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อนสำหรับศึกษาปรากฏการณ์ Self-striking

3.1.2.1. การเตรียมชิ้นงาน

เตรียมแก้วโดยการตัดและขัดให้ได้ขนาด $5 \times 5 \times 20$ มิลลิเมตร และได้ระนาบ เป็นแท่งทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าหลังจากนั้นนำ Base glass ไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วย Dilatometer (NETZSCH DIL 402 PC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 25 - 650°C ที่ Heating rate $5^\circ\text{C} / \text{นาที่}$ ตามมาตรฐาน ISO 7884-8

ความหนืดของ Base glass ถูกวัด เพื่อหาความสัมพันธ์ของความหนืดและอุณหภูมิโดยเทคนิค Fiber Elongation และนำค่ามาแสดงเป็นกราฟเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อน

โดยเลือกจุดที่แก้วมีความหนืดเท่ากับ 10^{13} พอยส์ หรือ 10^{12} พาสคาล. วินาที เป็นอุณหภูมิอบอุ่น การเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบต้องตัดชิ้น Base glass เพื่อนำมาให้ความร้อนโดยการลนไฟเพื่อ ดึงขึ้นรูปเป็นไฟเบอร์ความยาวประมาณ 2.5 เซนติเมตร นำไปยึดกับ grip ของเครื่องเพื่อให้แรงดึง พร้อมวัดความหนืดในเครื่อง Fiber Elongation (BAHR Thermo analysis Fiber Elongation Viscometer VIS 402) ตั้งแต่อุณหภูมิตั้งแต่ 500-1500 °C วิธีนี้ใช้ในการวัดความหนืดของแก้วจากการยืด ของใยแก้วภายใต้แรงโน้มถ่วง หรือภายใต้ตุ้มน้ำหนักที่ให้เพิ่มเติมในกรณีที่แก้วมีความหนืดมาก โดยนำแก้วที่ขึ้นรูปเป็นใยแก้วมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1-0.3 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 10 -18 มิลลิเมตร



วัดความหนืดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในเตา โดยใยแก้วจะมีความยาวมากขึ้นจาก L เป็น $L + dL$ ระหว่างเวลา dt เนื่องจากเป็น Viscous flow จึงมีการอนุรักษ์ปริมาตร และ S เป็นหน้าตัดของใยแก้ว

$$V = SL = (S + dS)(L + dL)$$

การขยายตัวสัมพัทธ์

$$\frac{dL}{L} = -dS/S$$

การเปลี่ยนแปลงสารละลายออสติกของของแข็งที่บีบอัดไม่ได้ $\sigma = E\varepsilon = 3G\varepsilon$ การใช้ Time operator ทำให้ความหนืดสามารถแสดงในรูป

$$\sigma = \frac{F}{S} = 3\eta\dot{\varepsilon} = 3\eta\frac{1}{L}\frac{dL}{dt}$$

เนื่องจาก Elongation Viscosity นั้นมีค่าเป็น 3 เท่าของ Shear Viscosity นอกจากนั้นแรงดึง ผิวยังต้านแรงดึงที่มากกระทำอีกด้วย โดยแรงดึงผิวยิ่งเพิ่มขึ้นขณะที่มีการดึงเส้นใย แต่สามารถ

ตัดทิ้งได้ วิธีหนึ่งที่จะกำหนดค่าแรงดึงผิวคือการพิจารณาว่าแรงดึงผิวมีอิทธิพลต่อ Fiber Elongation โดยการเขียนสมการ ในรูปของ

$$\eta = \frac{F}{3S(dL/dt)}$$

โดยเรากล่าวว่าไม่มีแรงกระทำจากภายนอกเพิ่มเติม

$$F = Mg$$

เมื่อ M คือมวลของใยแก้ว และ g คือความเร่งโน้มถ่วง

การวัดความหนืดจะดำเนินการ โดยทำการกำหนดค่ามวลของเส้นใยส่วนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างภายใต้แรงโน้มถ่วงเท่านั้นที่นำมาพิจารณา และหน้าตัดของเส้นใย ต่อมาความยาวที่เพิ่มขึ้นตามเวลาจะทำการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงหรือใช้ไคลาโตมิเตอร์เซนเซอร์ในการวัดเพื่อให้ได้ค่า dL/dt และนำไปคำนวณเป็นความหนืดได้ และวัดต่อไปจนอุณหภูมิสูง หากแก้วมีความหนืดเกิน 10^{14} Pa.s วิธีนี้จะยากต่อการวัดความหนืด เนื่องจากเสี่ยงต่อการแตกหักของชิ้นงานแก้ว เพราะมีการให้น้ำหนักและแก้วมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างน้อยเกินไป

3.1.3. การศึกษาค่ารีดออกซ์ที่แปรเปลี่ยนตามปริมาณคาร์บอนที่เติมต่อสีของแก้ว

การศึกษาเบื้องต้นเพื่อหาขอบเขตปริมาณสารตัวเติมชนิดต่างๆที่มีแนวโน้มต่อการเกิดปรากฏการณ์ Self-striking โดยทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณคาร์บอนที่มีผลต่อสีของแก้วสีแดง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงรีดออกซ์ในเนื้อแก้วด้วยการคำนวณโดยป้อนค่าเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วัตถุประสงค์ของ Base glass และแปรเปลี่ยนปริมาณ C ตั้งแต่ 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 % wt ตามลำดับและทดลองหลอมแก้วเพื่อหาขอบเขตปริมาณสารตัวเติมชนิดต่างๆที่มีแนวโน้มต่อการเกิดปรากฏการณ์ Self-striking โดยทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณคาร์บอนที่มีผลต่อสีของแก้วสีแดง เทียบกับการคำนวณ ด้วยการหลอมแก้วที่มีการแปรเปลี่ยนปริมาณตัวเติมในแก้วโดยใช้ปริมาณทองคำเปลวคงที่ที่ 200 ppm เพื่อทำการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวเติมว่ามีผลต่อสีของแก้วอย่างไร ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตัวเติมในแก้วสูตรต่างๆเพื่อศึกษาผลของปริมาณ C ต่อสีที่เกิด

สูตร	Au ⁰ (ppm)	SeO ₂ (ppm)	C(%wt)
a	200	50	0
b	200	50	0.05
c	200	50	0.1
d	200	50	0.15
e	200	50	0.2
f	200	0	0.15
g	200	100	0.1

3.1.3.1. การหลอมแก้วที่มีส่วนผสมของสารตัวเติมที่แตกต่างกัน

1. ทำการชั่งวัตถุดิบสารเคมีได้แก่ SiO₂, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Pb₃O₄ ให้ได้ตามสูตรออกไซด์ของ Base glass ที่ต้องการ ตามด้วยการชั่ง SeO₂ ปริมาณ 50 ppm และคาร์บอน ปริมาณต่างๆ ตามที่กำหนด โดยแปรปริมาณจาก 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 %wt ผสมให้เข้ากันในถุงพลาสติก
2. ใส่แผ่นทองคำเปลว ที่ไม่ได้ผ่านการบดปริมาณ 200 ppm ลงในครุเบ้าอะลูมินา จากนั้นจึงนำผงวัตถุดิบที่ผสมเข้ากันแล้วใส่ลงในเบ้าอะลูมินา
3. นำไปหลอมตามตารางการหลอมดังภาพที่ 3.1
4. เพิ่มอุณหภูมิไปถึง 1500°C และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงนำออกจากเตา มาทดลองแบบทองเหลืองที่อุ่นให้ร้อนบน Heating plate
5. อบอุ่นชิ้นงานแก้วที่ 550°C เพื่อคลายความเครียดในเนื้อแก้ว

3.1.4. การวิเคราะห์สมบัติของแก้วสีแดง

3.1.4.1. การวิเคราะห์ทองในแก้วโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ด้วยแสงซินโครตรอน

นำแก้วที่เกิดสีแดงแบบ Self-striking (เกิดสีแดงหลังอบอุ่น) ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค L-edge X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ด้วยลำแสงซินโครตรอนที่สถาบันวิจัยแสง

ซินโครตรอน (องค์การมหาชน) Beam line 8 ในเบื้องต้นได้ทำการวิเคราะห์ถึงการมีอยู่ของทองในเนื้อแก้ว ในโหมด fast-scan mode ชิ้นงานจะใส่ลงใน Chamber และได้รับการกระตุ้นด้วยลำซินโครตรอนเพื่อตรวจสอบการดูดกลืนของอะตอมทองคำโดยใช้หัววัดเจอร์มาเนียมเป็นตัวตรวจจับ ผลที่ได้เป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ถ้าพบว่าชิ้นงานมีทองคำ สามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ต่อไปได้ เมื่อเทียบผลกับสารตัวอย่างที่มี ทองในรูปแบบไอออน +1 หรือทองคำ 0 จะทำให้ทราบสถานะออกซิเดชันของทองในแก้วได้ โดยในงานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบเบื้องต้น หรือ fast scan เท่านั้น

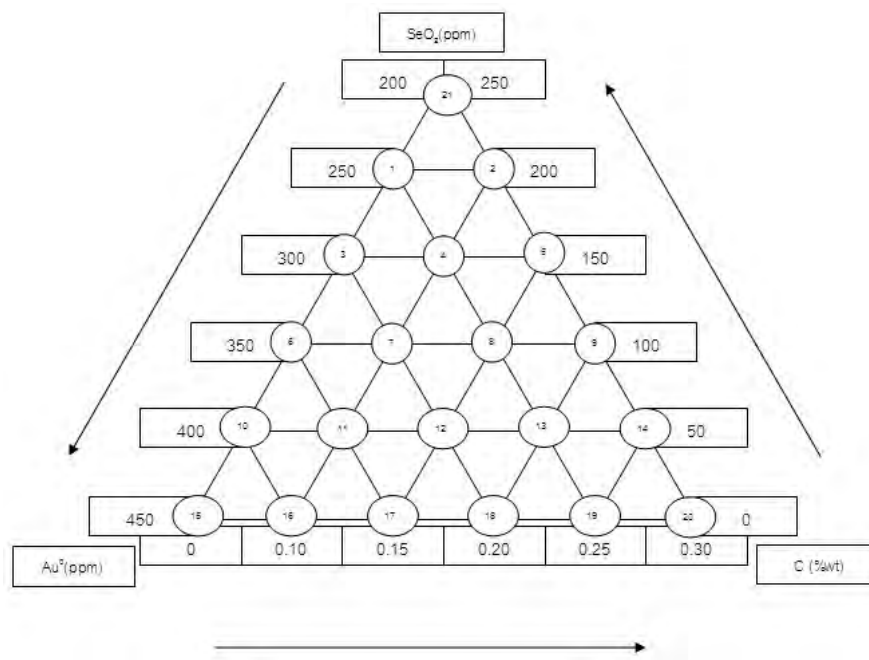
3.1.4.2. การวัดความเค้นตกค้างในเนื้อแก้ว

ในการตรวจสอบการกระจายตัวของความเค้นในชิ้นงาน ชิ้นงานแก้วจะถูกวัดความหนาบริเวณกึ่งกลางชิ้นงานเพื่อใช้ป้อนค่าความหนาในซอฟต์แวร์ของเครื่อง Imaging Polarimeter (StrainMatic M2 Imaging Polarimeter) โดยระยะในการวัด มีระยะห่างระหว่างชิ้นงานกับกล้องที่ใช้บันทึกภาพถูกกำหนดให้มีระยะคงที่ (ระยะโฟกัส) ที่ 250 มิลลิเมตร และอาศัยการปรับ โฟกัสให้คมชัดด้วยมือแทน มุม Polarization มีค่า $0^{\circ}, 15^{\circ}, \dots, 75^{\circ}$ วัดในช่วง ประมาณ -290 ถึง +290 nm optical retardation เลือกรูปแบบของภาพที่ทำการวัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมและแสดงผลเป็นค่า Normalized stress หน่วยเป็น MPa และสเกลของความเค้นมากที่สุดที่แสดงในภาพเปลี่ยนจากค่าอัตโนมัติให้เป็นค่าคงที่คือ 3.29 MPa เพื่อให้เจดสีในภาพทุกภาพสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้

3.2. ส่วนที่ 2 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อการเกิดสีในแก้วสีแดงทับทิมจากทองชนิด Self-striking

3.2.1. การเตรียมแก้วสีแดง

เมื่อได้สูตรแก้วที่มีการเกิดสีแดงแบบ Self-striking แล้วจากการทดลองส่วนที่ 2 นำมาออกแบบการทดลองโดยใช้ Triaxial diagram ดังแสดงในภาพที่ 3.2 เพื่อแปรเปลี่ยน ปริมาณของทองคำเปลว (Au^0) Selenium dioxide (SeO_2) และ Carbon (C) ต่อการเปลี่ยนแปลงเจดสีของ แก้วสีแดง และการเกิดสีแดงแบบ Self-striking โดยทำการแปรเปลี่ยนปริมาณ Au^0 จาก 200 ถึง 450 ppm, SeO_2 จาก 0 ถึง 250 ppm, C จาก 0 ถึง 0.30 %wt ได้แก้วทั้งหมด 21 สูตร ดังแสดงในตารางที่ 3.3



ภาพที่ 3.2 Triaxial diagram แก้วสีแดงสูตรต่างๆทั้ง 21 สูตร

ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารตัวเติมชนิดต่างๆ ในแก้วทั้ง 21 สูตร

Glass No.	ปริมาณสารที่เติม		
	Au ⁰ (ppm)	SeO ₂ (ppm)	C (wt%)
1	250	200	0
2	200	200	0.10
3	300	150	0
4	250	150	0.10
5	200	150	0.15
6	350	100	0
7	300	100	0.1
8	250	100	0.15
9	200	100	0.2
10	400	50	0
11	350	50	0.1
12	300	50	0.15
13	250	50	0.2
14	200	50	0.25
15	450	0	0
16	400	0	0.1
17	350	0	0.15
18	300	0	0.2
19	250	0	0.25
20	200	0	0.3
21	200	250	0

3.2.2. การวิเคราะห์สมบัติของแก้วสีแดง

3.2.2.1. การศึกษาการละลายของทองในแก้ว

แก้วสีแดงจากทองทั้ง 21 สูตรจะนำมาตรวจสอบลักษณะทางกายภาพว่ามีทองที่ไม่ละลายลงในแก้วซึ่งเกิดจากการตกผลึกกลับของทองออกจากเนื้อแก้ว ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคทองคำได้รับการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง (Optical microscope) OLYMPUS BX60M กำลังขยาย 50x วิเคราะห์ใน Reflection mode

3.2.2.2. การวิเคราะห์ทองในแก้วโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ด้วยแสงซินโครตรอน

คัดเลือกแก้วสีแดง สีม่วง และแก้วใส นำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วสีแดงด้วยแสงซินโครตรอน ด้วยวิธีการวิเคราะห์ดังแสดงในหัวข้อ 3.1.4.1 ในการทดลองส่วนที่ 1

3.2.2.3. การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืน หรือสเปกตรัมการส่องผ่านของชิ้นงานแก้วสีแดง

ชิ้นงานแก้วชิ้นงานแก้วจะถูกขัดผิวหน้าทั้งสองด้านให้เรียบด้วยการขัดหยาบ และไลเบอร์ให้ละเอียด ตามด้วยการขัดละเอียดด้วยผงซีเรียมออกไซด์จนผิวเงาแบบกระจก และขนานทั้งสองด้านด้วยเครื่องขัด BUEHLER Beta grinder-polisher

นำไปส่องด้วยแสงความยาวคลื่น 300 ถึง 1100 นาโนเมตร แบบส่องผ่าน ชิ้นงานจะถูกวัดความหนาหน่วยเป็นมิลลิเมตรด้วยไมโครมิเตอร์ และป้อนค่าเพื่อวิเคราะห์ประมวลผลในซอฟต์แวร์ Prisma ได้เป็นสเปกตรัมการส่องผ่าน ค่า $L^*a^*b^*$ จากการวัดสีของแก้วด้วยระบบ CIE LAB color space โดยค่าของสีจะแสดงในรูปแบบของ จุดตำแหน่งต่างๆในปริภูมิซึ่งเป็นตัวแทนค่า L^* , a^* , b^* โดยค่า

L^* มีค่า 0 -100 แสดงถึงระดับความสว่าง โดยค่า 100 หมายถึงเป็นสีขาวบริสุทธิ์

a^* มีค่าเป็น -120 ถึง +120 (จากเขียวถึงแดง) - เมื่อมีสีเขียว มีค่าเป็น + เมื่อมีสีแดง

b^* มีค่าเป็น -120 ถึง +120 (จากน้ำเงินถึงเหลือง) -เมื่อมีน้ำเงิน และมีค่าเป็น + เมื่อมีสีเหลือง สามารถคำนวณได้ด้วยโปรแกรม Prisma จากผลการวัดสเปกตรัมการส่องผ่านด้วยเครื่อง

UV-Vis spectrophotometer (Analytik - jena AG SPECORD 250)

และจากการวิเคราะห์ด้วยซอฟต์แวร์ Prisma ได้เป็น BUDD Diagram เพื่อแสดงปริมาณเปอร์เซ็นต์ Fe^{2+}/Fe^{3+}

3.2.2.4. การศึกษาสมมูลออกซิเดชัน-รีดักชันในแก้ว

สภาวะที่เป็นรีดักชันสามารถดูได้จากปริมาณ Fe^{2+}/Fe^{3+} หากปริมาณ Fe^{3+} สูงกว่า Fe^{2+} มาก แสดงว่าแก้วอยู่ในสภาวะออกซิเดชัน สามารถแสดงได้ด้วย BUDD Diagram จากเครื่อง UV-Vis spectrophotometer (Analytik - jena AG SPECORD 250) การเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์แสดงหัวข้อ 3.2.2.3

3.2.2.5. การวัดสีของแก้วด้วยระบบ CIELAB color space

ชิ้นงานแก้วชิ้นงานแก้วจะถูกขัดผิวหน้าทั้งสองด้านให้เรียบด้วยการขัดหยาบ และไล้เบอร์ให้ละเอียด ตามด้วยการขัดละเอียดด้วยผงซีเรียมออกไซด์จนผิวเงาแบบกระจก และขนานทั้งสองด้านด้วยเครื่องขัด BUEHLER Beta grinder-polisher และนำไปวัดค่า $L^*a^*b^*$ ตามหัวข้อ 3.2.2.3

3.2.2.6. การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของทองในแก้วด้วย Scanning Electron Microscope

ชิ้นงานแก้วจะถูกขัดผิวหน้าทั้งสองด้านให้เรียบด้วยการขัดหยาบ และไล้เบอร์ให้ละเอียด ตามด้วยการขัดละเอียดด้วยผงซีเรียมออกไซด์จนผิวเงาแบบกระจก และขนานทั้งสองด้าน ชิ้นงานทุกชิ้นจะขัดให้มีความสูงไล่เลี่ยกันต่างกันไม่เกิน 0.5 มิลลิเมตรด้วยเครื่องขัด BUEHLER Beta grinder-polisher ผิวที่ส่องดู morphology ของทองในแก้วนั้นไม่มีการเคลือบด้วยฟิล์มบางของทอง เพื่อไม่ให้ลักษณะของทองที่เห็นนั้นเกิดจากการพอกตัวของไอทองคำบนผิวแก้ว ชิ้นงานแปะอยู่บนผิว Stub ด้วยคาร์บอนเทป ทั้งหมดสี่ชิ้นงาน ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM-6480LV ยี่ห้อ JEOL ในโหมด Secondary electron Image (SEI) โดยให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ฟิลาเมนต์ 20 kV

3.2.3. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อสีของแก้ว

เนื่องจากช่วงแรกของการทำการทดลองได้ทำการอบอ่อนแก้วที่อุณหภูมิ 550 °C ด้วยการประมาณจาก Glass transition temperature ภายหลังจากการหา Glass transition temperature ด้วย dilatometer แล้วจึงกำหนดอุณหภูมิอบอ่อนเป็น 570 °C และทำการหลอมซ้ำแก้วสูตรเดิมที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 550 °C อีกครั้งแต่เปลี่ยนมาอบอ่อนที่ 570 °C แทนและจากการปรับอุณหภูมิผลิตเป็น 600 °C ในแก้วบางสูตรทำให้แก้วเกิดสีที่แตกต่างจากเดิม หลังจากนั้นได้วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของอนุภาคทองด้วย SEM

3.2.3.1. การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของทองในแก้วด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด(SEM)

หลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ได้คัดเลือกแก้วที่เกิดสีแดง ชมพูและม่วง เพื่อตรวจสอบ Morphology ของทองในแก้วชนิดต่างๆ ด้วยการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด รายละเอียดการเตรียมชิ้นงานและวิธีการวิเคราะห์แสดงในหัวข้อ 3.2.2.6 และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยซินโครตรอน รายละเอียดการวิเคราะห์ ดังแสดงในหัวข้อ 3.1.4.1

3.3. ส่วนที่ 3 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อนต่อสีที่เกิดในแก้วสีแดง

การศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิในการอบอ่อน โดยเลือกใช้แก้วสูตร 6, 7 และ 8 ในการทดลองกำหนดอุณหภูมิอบอ่อนที่ 570 °C และ เวลา 30 นาที ทุกชิ้นเพื่อไล่ความเครียดจากแก้วก่อนทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องและนำมาเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไป 600 °C เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง สังเกตสีที่เกิดขึ้น และวัดสเปกตรัมการส่องผ่านด้วย UV-Vis Spectrophotometer พร้อมวัดสีในระบบ L*a*b* รายละเอียดวิธีการวิเคราะห์ดังแสดงในหัวข้อ 3.3.2.4 – 3.3.2.7 และเพิ่มการวิเคราะห์อื่นๆ ดังต่อไปนี้

3.3.1. การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของทองในแก้วด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscope)

ชิ้นงานแก้วที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกันจะถูกตัดแบ่งออกไปบดเป็นผงในโถงอะลูมินา ให้ได้ผงละเอียดขนาดเล็กลงกว่า 0.5 ไมครอน

ทำให้ผงแก้วกระจายตัวด้วยคลื่นความถี่สูง ในอะซิโตน สารแขวนลอยด้านบนจะถูกดูดไปหยดลงบน Grid ทองแดง ทิ้งให้แห้งหนึ่งคืน ก่อนนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) JEOL รุ่น JEM-2100

3.4. ส่วนที่ 4 การศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสี และอิทธิพลจากเทคนิคการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ ต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

3.4.1. การศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสีแดงของแก้วแบบ Self-striking

คัดเลือกแก้วจำนวน 5 สูตร ได้แก่ แก้วสูตร 2, 5, 9, 14, 20 อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C ตัดและขัดชิ้นงานแก้วให้เป็นแผ่นบางวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตรหนา 0.5 มิลลิเมตร ขัดเงาเรียบทั้งสองด้านเพื่อให้ได้ขนาดพอดีสำหรับวางลงใน Chamber ของ Heating stage ด้วยเครื่องขัด BUEHLER Beta grinder-polisher

การตรวจสอบลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของชิ้นงานขณะได้รับความร้อนชิ้นงานที่เตรียมได้จะนำมาทำการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างชิ้นงานที่นำไปจัดจนบางและนำไปให้ความร้อนให้เกิดการ Striking ใน Heating stage (TS 1500, LINCAM, Waterfield, Great Britain) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที และคงอุณหภูมิไว้ที่ 625, 650, 700 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงใน Heating stage นี้จะเชื่อมต่อกับเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer (UV/Vis/NIR spectrophotometer ยี่ห้อ Perkin Elmer และ TRIAX 320 Spectrofluorimeter, Jobin-Yvon Corp) เพื่อทำการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของชิ้นงานขณะเมื่ออุณหภูมิชิ้นงานไปถึงอุณหภูมิที่กำหนดที่เวลาใด ๆ ของแก้วที่เกิดขึ้นและเปลี่ยนแปลงไประหว่างได้รับความร้อนจะผ่านการวิเคราะห์ลักษณะของพีคการดูดกลืนแสงจากกระบวนการ Striking ที่ถูกบันทึก เพื่อศึกษาการเพิ่มขึ้นของค่าการดูดกลืนสูงสุด และการเปลี่ยนตำแหน่งของความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนสูงสุดอย่างต่อเนื่อง

3.4.2. การศึกษาอิทธิพลจากเทคนิคการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆต่อการเกิดสีแดงของแก้วแบบ self-striking

คัดเลือกแก้ว สูตรที่มีพีคการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นใกล้เคียง 520 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิไม่เกิน 700 °C ที่ได้ศึกษาจลศาสตร์ของการเกิดสีแล้วในหัวข้อ 3.4.1 โดยอุณหภูมิ 700 °C เป็นอุณหภูมิที่ไม่ทำให้แก้วมีความเครียดตกค้างจากความร้อนมากจนเกินไป และไม่ทำให้เกิดการเพี้ยนของสี ในการทดลองส่วนนี้จะศึกษาผลของการขึ้นรูปต่อความเค้นและการเกิดสี ความสม่ำเสมอของเจดสี และผลของการปรับปรุงภาวะในการอบอ่อนเพื่อแก้ไขความไม่สม่ำเสมอของสี ในแก้ว โดยใช้แก้วสูตร 3 และ 9 จากการทดลองส่วนที่ 3 และ สูตร C จากการทดลองส่วนที่ 2 โดยมีวิธีการเทแก้ว 3 รูปแบบคือ เทตรงกลางบน hot plate, เทลงในเข้าแกรไฟต์ และ แบบวนเป็นกันหอย

การเตรียมตัวอย่างแก้วจะแบ่งออกเป็น 4 กลุ่ม

กลุ่มที่ 1 คือแก้วสูตรที่ 3 จะทำการเทสามรูปแบบ ได้แก่

1. เทลงตรงกลางบน Hotplate

2. เทลงในเข้าแกรไฟต์

3. เทแบบวนเป็นกันหอย อบอ่อนที่ 570 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิด Self-striking

นำมาเปรียบเทียบสีที่เกิดขึ้นว่าวิธีแตกต่างกันให้สีที่ แตกต่างกันหรือไม่

กลุ่มที่ 2 คือแก้วสูตรที่ 9 จะทำการเทสามรูปแบบ ได้แก่

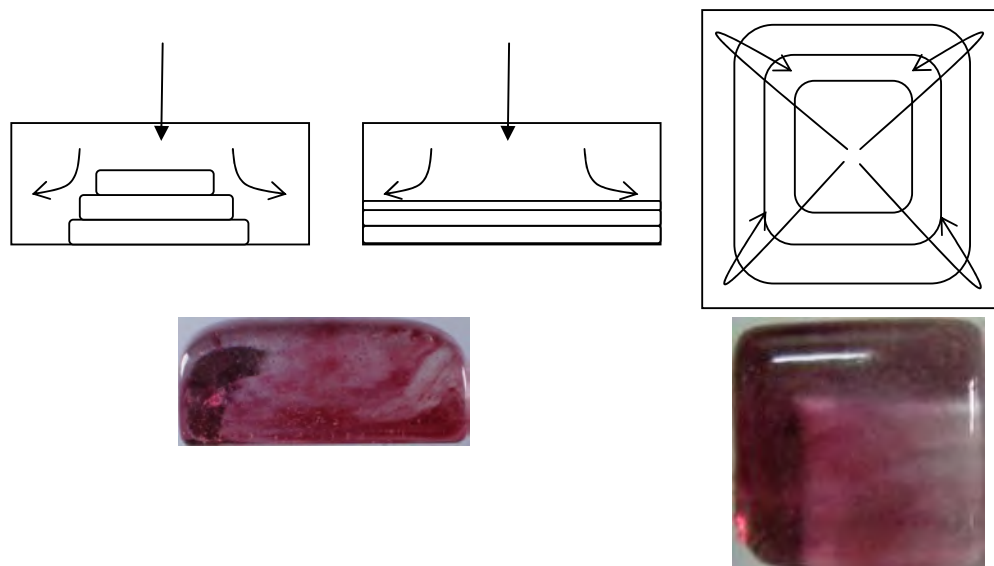
1. เพลงตรงกลางบน Hotplate
2. เพลงในบ้ำแกรไฟต์
3. เทแบบวนเป็นก้นหอย อบอ่อนที่ $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที และเพิ่มเป็น $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ อีก 30 นาทีเพื่อให้เกิดสี

นำมาเปรียบเทียบสีที่เกิดขึ้นว่าเมื่อวิธีแตกต่างกันให้สีที่แตกต่างกันหรือไม่ แก้วชั้นที่แดงสวยงามที่สุดและมีสีสม่ำเสมอจะถูกนำมาใช้เป็นวิธีของแก้วกลุ่มที่สาม

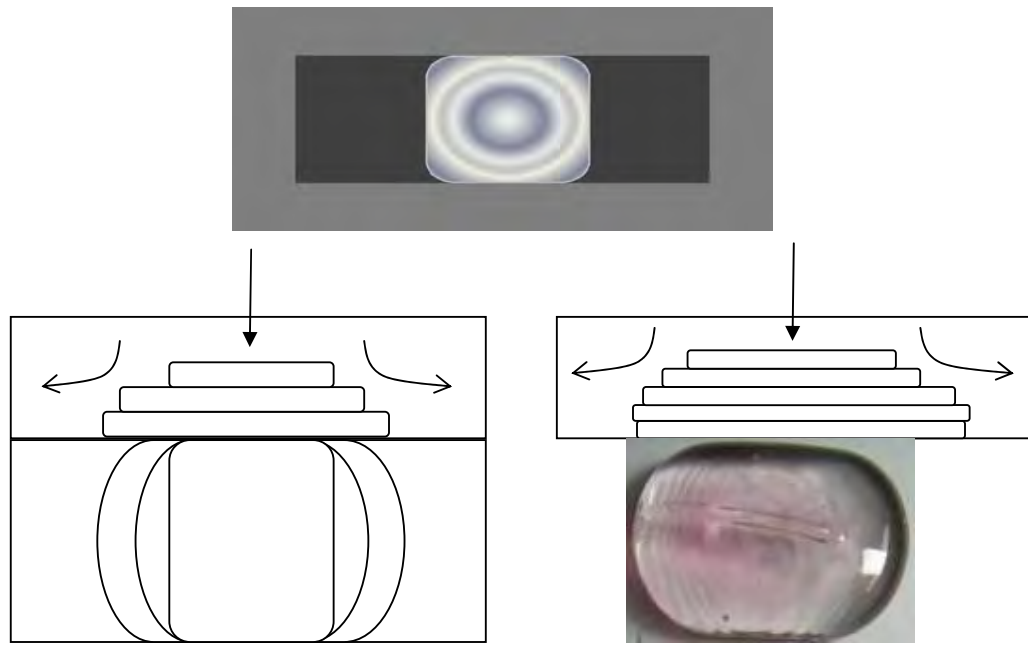
กลุ่มที่ 3 คือ แก้วสูตรที่ 9 จะทำการเทรูปแบบเดียวคือ เพลงตรงกลางจุดเดียวบน Hotplate อบอ่อนที่อุณหภูมิ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3 ชั่วโมง แต่ทำแปรเปลี่ยนเวลาในการอบอ่อนจาก 30 นาที เป็น 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง เพื่อดูความเปลี่ยนแปลงของสี และการลดลงของร้วสีที่ไม่สม่ำเสมอ

กลุ่มที่ 4 คือ แก้วสูตร C ที่มีปริมาณของ Au^0 200 ppm, SeO_2 50 ppm, C 0.1 %wt นำมาหลอมและเทลงบนบ้ำแกรไฟต์อีกครั้งเป็นการทำซ้ำและเทให้ไหลอิสระ และแก้วสูตรที่ 7 ซึ่งเกิด Self-striking ได้ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยการเทลงตรงกลางจุดเดียว นำไปอบอ่อนที่ $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อต้องการให้ได้สีที่สม่ำเสมอขึ้น

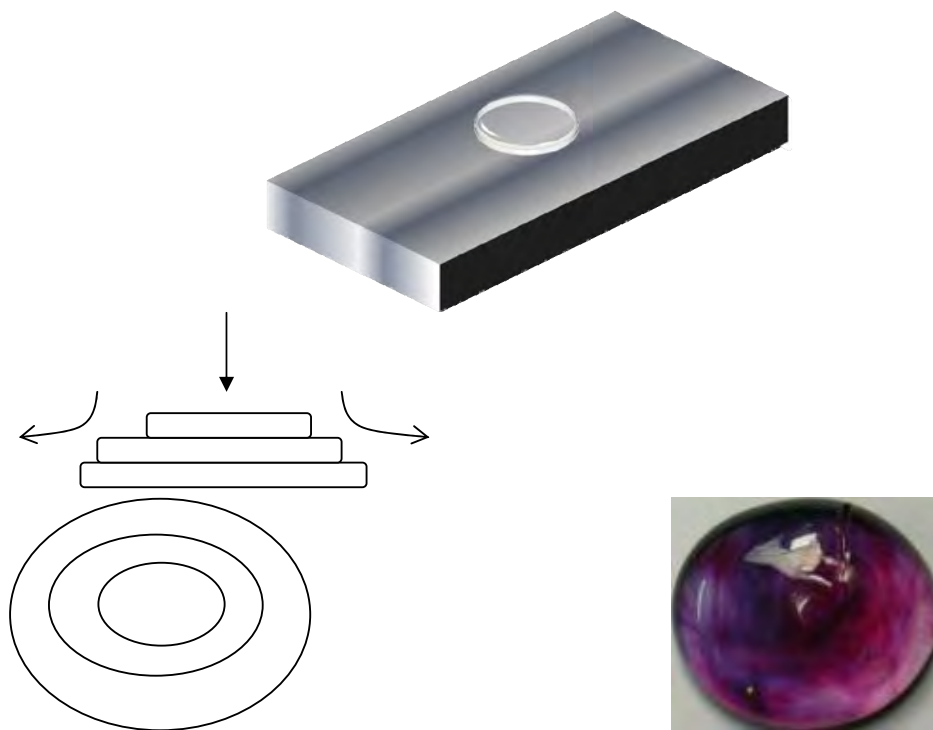
ลักษณะการขึ้นรูปแก้วแบบต่างๆแสดงตามภาพที่ 3.3-3.6



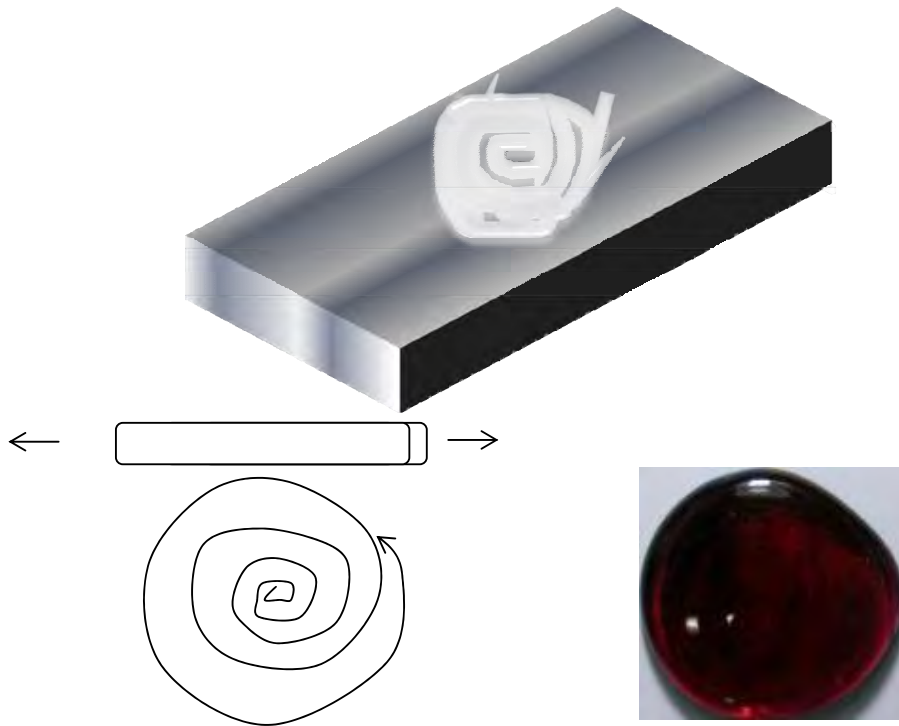
ภาพที่ 3.3 ลักษณะของแก้วเมื่อเทจากด้านบนเป็นจุดเดียว ลงในบ้อกสีเหลี่ยม



ภาพที่ 3.4 ลักษณะเมื่อเทจากด้านบนจุดเดียว ลงในบล็อกแกรไฟต์



ภาพที่ 3.5 ลักษณะเมื่อเทจากด้านบนจุดเดียว ลงบนแผ่นรองให้ไหลอย่างอิสระ

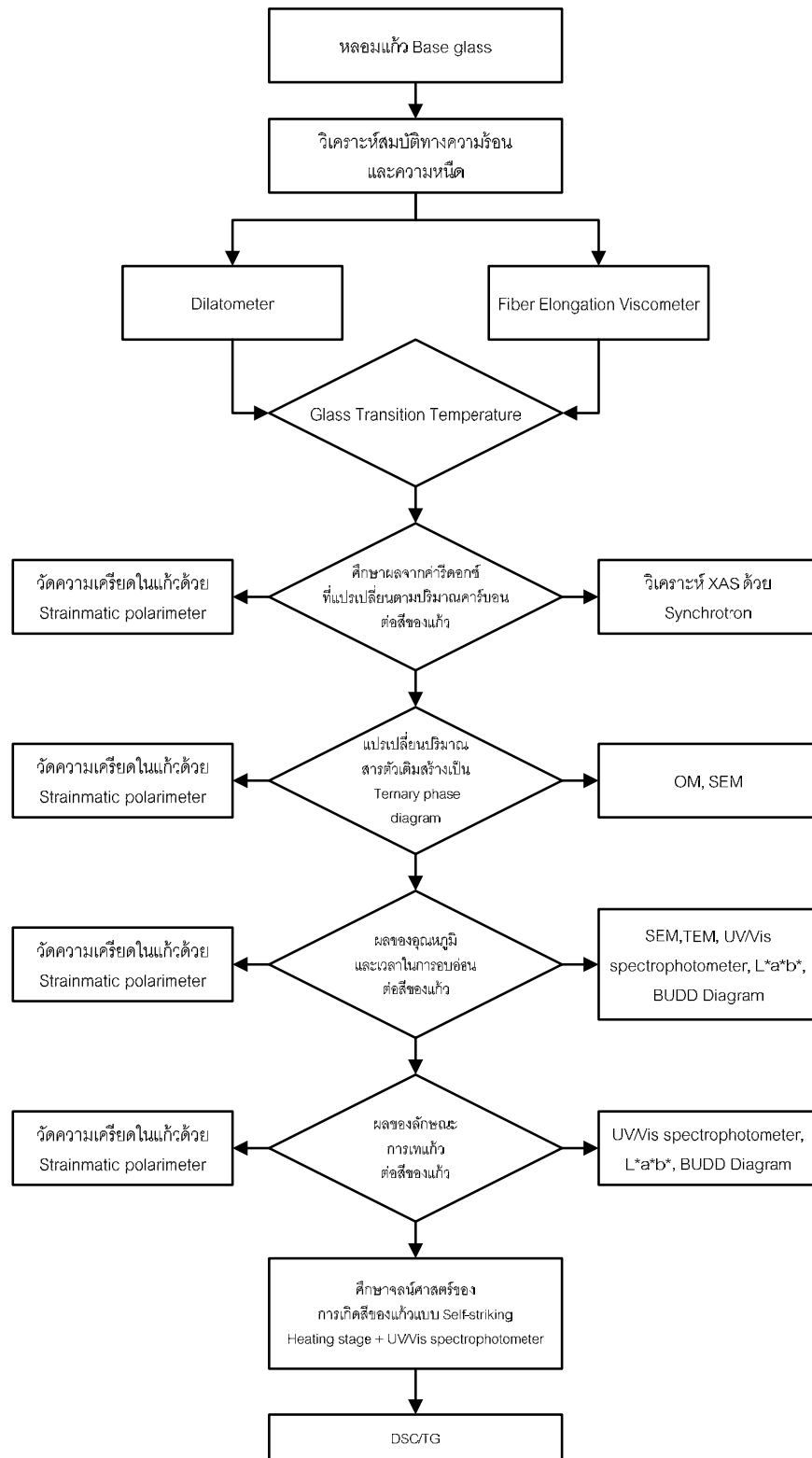


ภาพที่ 3.6 ลักษณะการเทและลากวนเป็นก้นหอยออกจากศูนย์กลางเป็นวงกลม

หลังจากนั้นจะนำแก้วที่ขึ้นรูปด้วยวิธีและสภาวะในการอบอ่อนต่างๆ ไปวิเคราะห์สมบัติตรวจวัดความเครียดในแก้ว ตามวิธีวิเคราะห์ในหัวข้อ 3.1.4.2 ตรวจสอบสเปกตรัมการดูดกลืนสเปกตรัมการส่องผ่านตามหัวข้อ 3.2.2.3 วิเคราะห์สีและ BUDD Diagram ตามวิธีในหัวข้อ 3.3.2.6

3.4.2.1. ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนในแก้วด้วยเทคนิค DSC/TG

จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสีแดง ทำการคัดเลือกแก้วสูตรที่มีแนวโน้มจะเกิดการ Striking และให้สีแดงเนื่องจากการดูดกลืนแสงใกล้เคียงความยาวคลื่น 520-530 นาโนเมตรที่ Striking temperature โดยผงวัตถุดิบ(Batch) และแก้วที่หลอมแล้วนำมาบดเป็นผงได้รับการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่เกิดการ Striking และช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียง Glass transition temperature(T_g) ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Thermogravimetry (TG) (NETZSCH STA 449F3) ในบรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้ Pt-Rh Pan ให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 25-1000 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/นาที



ภาพที่ 3.7 แผนผังวิธีการดำเนินงานวิจัย

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

ในการรายงานผลการทดลองนี้ผู้วิจัยได้แบ่งผลการทดลองออกเป็น 4 ส่วน

ส่วนที่ 1 ผลการวิเคราะห์สมบัติแก้วตั้งต้น (Base glass) และหาปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

ส่วนที่ 2 ผลการศึกษาปริมาณสารตัวเติมต่อการเกิดสีในแก้วสีแดงทับทิมจากทองชนิด Self-striking

ส่วนที่ 3 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อนต่อสีที่เกิดในแก้วสีแดง

ส่วนที่ 4 ผลการศึกษาจลน์ศาสตร์ของการเกิดสี และอิทธิพลจากการเทคนิคการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

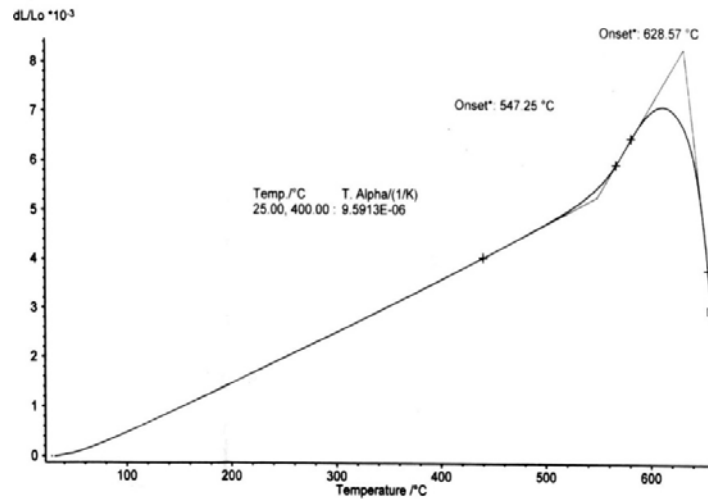
4.1. ส่วนที่ 1 ผลการวิเคราะห์สมบัติแก้วตั้งต้น (Base glass) และหาปริมาณสารตัวเติมที่

เหมาะสมต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

การหลอมแก้วตั้งต้นหรือ Base glass เพื่อคัดเลือกสูตรที่ดีต่อการพัฒนาเป็นแก้วสีแดงที่สามารถเกิดเป็นสีแดงได้ด้วยตัวเอง (Self-striking) มีความจำเป็นต้องได้แก้วที่ปราศจากฟองอากาศเนื่องจากแก้วจำเป็นต้องนำไปวิเคราะห์ทางแสง และมีความหนืดที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปและการแพร่ของอะตอมทองคำภายในแก้วเมื่อนำแก้วไปอบอ่อนหรือผ่านกระบวนการทางความร้อนเพิ่มเติม

4.1.1. ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและความหนืด (Viscosity) ของ Base glass

แก้ว Base glass ผ่านการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน และความหนืดด้วย Dilatometer และ Fiber Elongation Viscometer แสดงเป็นกราฟแสดงดังภาพที่ 4.1 และภาพที่ 4.2 ตามลำดับ



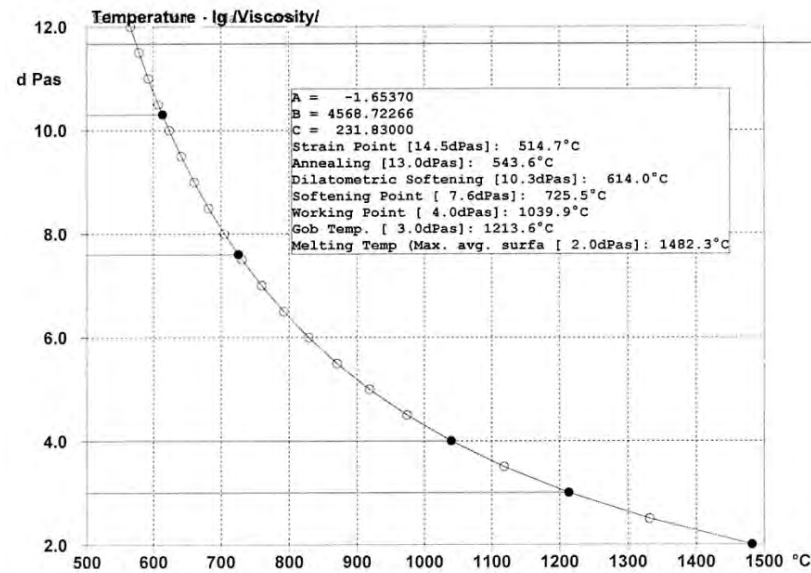
ภาพที่ 4.1 Dilatometric curve ของ Base glass

ผลของ Dilatometric curve ของ Base glass แสดงอุณหภูมิอบอ่อนมีค่าอยู่ที่ 547.25 °C และมีอุณหภูมิ softening point อยู่ที่ 628.57 °C และสมบัติทางความร้อนของแก้วเช่นสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน, Softening point และ Glass Transition Temperature ของแก้วแสดงตามตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน อุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว และอุณหภูมิอบอ่อนของแก้ว Base glass

Coefficient of Thermal Expansion (25-400 °C)	Dilatometric Softening Point	Glass Transition Temperature
$9.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	629 °C	547 °C

ผลจากการศึกษาความหนืดของ Base glass ด้วยเทคนิค Fiber Elongation⁽²⁸⁾ ผลที่ได้แสดงตามภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 Viscosity curve ที่ได้จากเทคนิค Fiber Elongation ของ Base glass

ผลการวิเคราะห์ความหนืดของ Base glass ด้วยเทคนิค Fiber elongation พบว่ามี Annealing point อยู่ที่ 543.6 °C ซึ่งใกล้เคียงกับผลที่ได้จาก Dilatometer คือ 547 °C ผลจากการวัดอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อนจากวิธีทั้ง 2 จะนำมาใช้ในการกำหนดอุณหภูมิอบอ่อน เพื่อศึกษาปรากฏการณ์ Self-striking ของแก้วสีแดงจากทองในการทดลองช่วงต่อไป และจากผลของ Fiber Elongation ยังบอกลักษณะความเป็น Short glass หรือ Long glass จาก Working range โดยมีช่วงความยาวของอุณหภูมิระหว่าง Working point ถึง Softening point มีค่าเท่ากับ 314.4 ซึ่งจัดว่าเป็น Long glass

4.1.2. ผลการทดลองเบื้องต้นของการศึกษาปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ แก้วสี

แดงทับทิมจากทองชนิด Self-striking

การศึกษาเบื้องต้นเพื่อหาขอบเขตปริมาณสารตัวเติมชนิดต่างๆที่มีแนวโน้มต่อการเกิดปรากฏการณ์ Self-striking โดยทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณคาร์บอนที่มีผลต่อสีของแก้วสีแดง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงรีดอกซ์ในเนื้อแก้วด้วยการคำนวณ ดังตารางที่ 4.2 หลังจากนั้นจึงหลอมแก้วเพื่อทำการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับอิทธิพลของการเติมคาร์บอนเป็นตัวรีดิวซ์ ว่ามีผลเฉดสีของแก้วอย่างไร ผลที่ได้แสดงตามภาพที่ 4.3

ตารางที่ 4.2 ค่า Redox ในเนื้อแก้วที่ได้จากการคำนวณ เมื่อเติมคาร์บอนในปริมาณต่างๆ








ปริมาณคาร์บอน (%wt)	Redox
0.05	-9.5
0.1	-19.1
0.15	-28.6
0.20	-38.1

ผลจากการคำนวณพบว่าเมื่อเพิ่มคาร์บอนปริมาณเพียงเล็กน้อยจะให้ค่ารีดอกซ์ในแก้วติดลบขึ้นอย่างมาก จาก -9.5 เป็น -19.1, -28.6, -38.1 เมื่อเพิ่มปริมาณ C จากปริมาณเริ่มต้นขั้นต่ำที่ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็น 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยแปรเปลี่ยนปริมาณสารตัวเติมดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ปริมาณสารตัวเติมในแก้วสูตรต่างๆเพื่อศึกษาผลของปริมาณ C ต่อสีที่เกิด

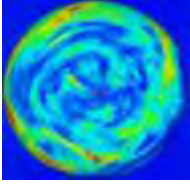
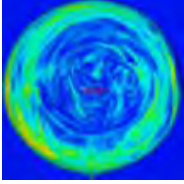
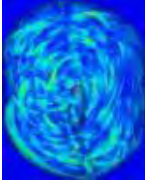

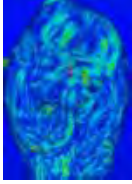
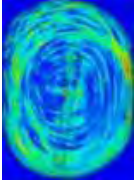
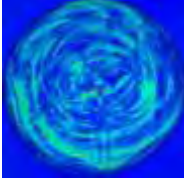
สูตร	Au ⁰ (ppm)	SeO ₂ (ppm)	C(%wt)
a	200	50	0
b	200	50	0.05
c	200	50	0.1
d	200	50	0.15
e	200	50	0.2
f	200	0	0.15
g	200	100	0.1

ผลจากการหลอมแก้วทั้ง 7 สูตรเพื่อศึกษาผลของปริมาณ C ที่มีต่อการเกิดสีแดงแบบ Self-striking แสดงดังภาพที่ 4.3

C(%wt) SeO ₂ (ppm)	0	0.05	0.1	0.15	0.2
0				 (f)	
50	 (a)	 (b)	 (c)	 (d)	 (e)
100			 (g)		

ภาพที่ 4.3 อิทธิพลจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ SeO₂ และ C ต่อเจดสีของแก้วสีแดง เมื่อปริมาณทองคำที่ 200 ppm อบอ่อนที่ 550 °C

จากภาพที่ 4.3 พบว่ามีแก้วสูตรที่เกิดเป็นสีแดงแบบ Self-striking ได้แก่สูตร c, d, e, g เมื่อพิจารณาแก้วที่หลอมในแถวกลางของภาพที่ 4.3 คือแก้วสูตร a, b, c, d, e ซึ่งเป็นสูตรแก้วที่หลอมเพื่อตรวจสอบผลของปริมาณคาร์บอนต่อสีของแก้วสีแดง จะพบว่าเมื่อมีการเติม SeO₂ ปริมาณ 50 ppm ต้องเติม C อย่างต่ำ 0.1 %wt เพื่อให้เกิดสีแดงแบบ Self-striking แต่เมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.15 และ 0.2 %wt สีแดงจะจางลง แก้วสูตรที่แดงที่สุดคือแก้วสูตรที่มีปริมาณ Au⁰ 200 ppm SeO₂ 50 ppm C 0.1 %wt (สูตร c) ซึ่งจะนำแก้วสูตรนี้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ด้วยซินโครตรอนต่อไป ส่วนแก้วที่เหลืออีก 6 สูตรนำไปวัดความเครียดในชิ้นงานด้วย Strainmatic Imaging Polarimeter ผลที่ได้แสดงตามภาพที่ 4.4

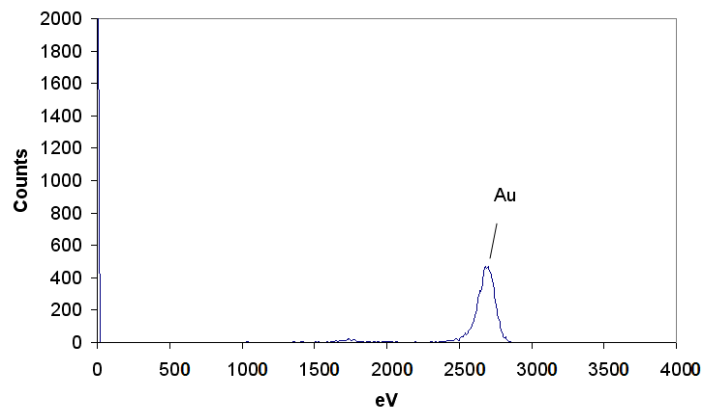
C(%wt)	0	0.05	0.1	0.15	0.2
SeO2 (ppm)					
0					
				(f)	
50					
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
100					
			(g)		

ภาพที่ 4.4 การกระจายความเค้นภายในเนื้อแก้วสูตรต่างๆ

จากภาพที่ 4.4 จะพบว่าแก้วที่ไม่เกิดสีแดงแบบ Self-striking และยังคงใสไม่มีสีนั้น ผลจากการวัดการกระจายความเค้นภายในจะมีบริเวณที่เป็นสีเขียวเป็นส่วนใหญ่ซึ่งหมายถึงเป็นบริเวณที่ความเค้นสูงกว่าในบริเวณรอบๆ เส้นรอบวงของชิ้นงานแก้ว เนื่องจากสีน้ำเงินในภาพจะมีค่า Normalized stress อยู่ที่ประมาณ 0-1.0 MPa ในขณะที่สีเขียวนั้นจะมี Normalized stress มีค่าประมาณ 1.3-2.0 MPa

4.1.3. ผลการวิเคราะห์ทองในแก้วโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ด้วยแสงซินโครตรอน

ผลการตรวจหาทองในแก้ว สูตร c ซึ่งมีปริมาณ Au⁰ 200 ppm, SeO₂ 50 ppm, C 0.1 %wt อบอ่อนที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 30 นาที แก้วที่ได้มีสีแดงเข้ม นำชิ้นงานไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS ใน Fast scan mode แสดงดังภาพที่ 4.5

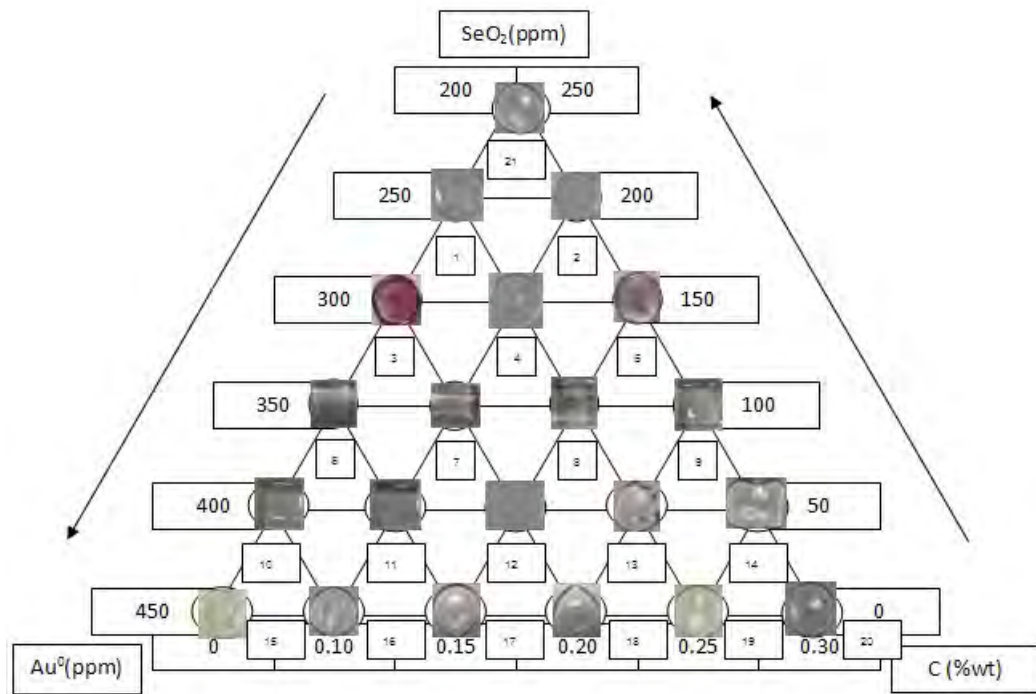


ภาพที่ 4.5 ผล Fast scan mode ของแก้วสูตร c

จากการกระตุ้นด้วยแสงซินโครตรอนพบฟลักของทองแสดงว่ามีทองอยู่ในแก้วสามารถวิเคราะห์ X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ต่อไป เพื่อหาเลขออกซิเดชันของทองในแก้วได้ แต่ไม่ได้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้

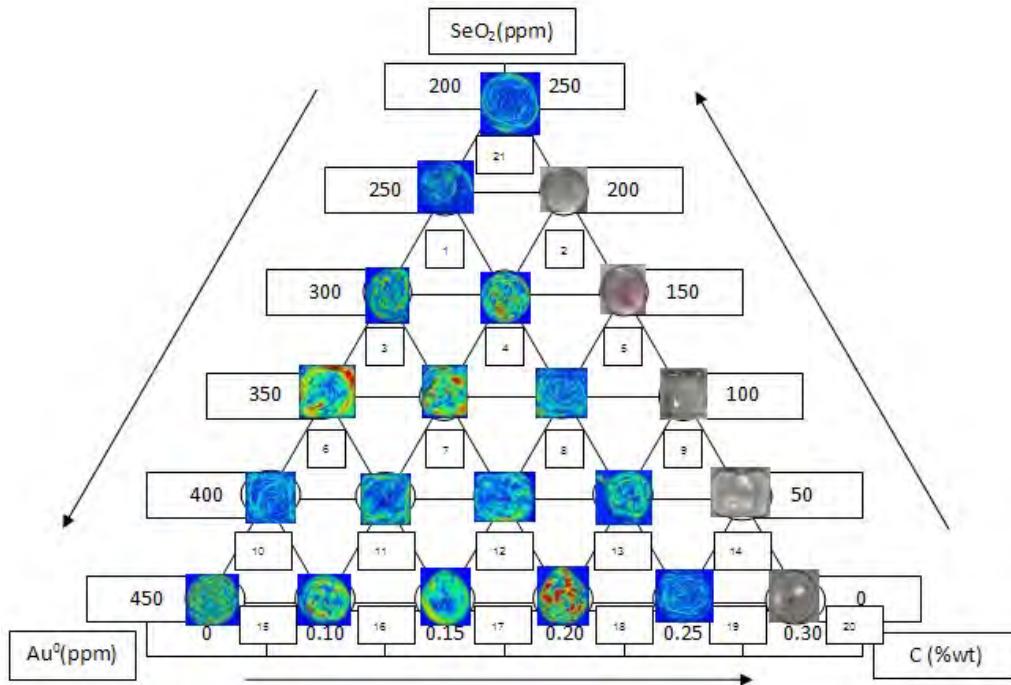
4.2. ส่วนที่ 2 ผลการศึกษาปริมาณสารตัวเดิมต่อการเกิดสีในแก้วสีแดงทับทิมจากทองชนิด Self-striking

แก้วสูตร c ซึ่งมีการเกิดสีแดงแบบ Self-striking และให้สีแดงเข้มที่สุดจะนำมาแปรเปลี่ยนปริมาณสารตัวเดิมอย่างละเอียดอีกครั้งและสร้างเป็นแผนภูมิ Triaxial diagram เพื่อทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารตัวเดิมที่มีต่อการเกิดสีแดงของแก้วชนิด Self-striking โดยผลที่ได้แสดงในภาพที่ 4.6




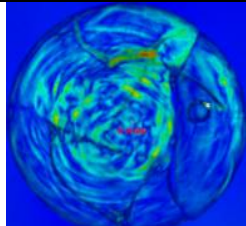

ภาพที่ 4.6 Triaxial Diagram สีแก้วที่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการปรับเปลี่ยนปริมาณสารตัวเติม


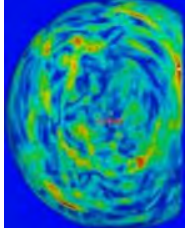

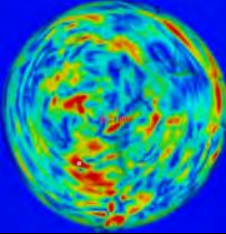


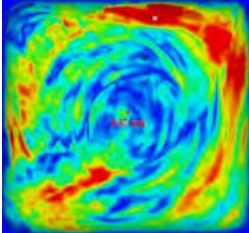

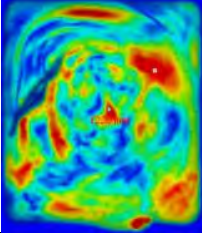

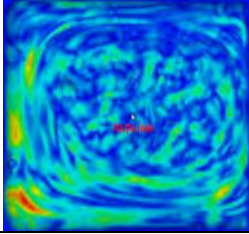
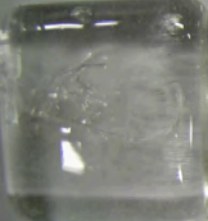
แก้วสูตร c ที่มีการเกิดสีแดงแบบ Self-striking ได้นำมาใช้เป็นสูตรหลักสำหรับการออกแบบการทดลองโดยใช้ Triaxial diagram เพื่อแปรเปลี่ยน ปริมาณของทองคำเปลว SeO_2 และ C ต่อการเปลี่ยนแปลงเฉดสีของแก้วสีแดง และการเกิดสีแดงแบบ Self-striking โดยสีของแก้วหลังการอบอ่อน (Annealing) ที่อุณหภูมิ 570°C เป็นเวลา 30 นาที โดยทำการแปรเปลี่ยนปริมาณ Au^0 จาก 200 ถึง 450 ppm, SeO_2 จาก 0 ถึง 250 ppm, C 0 ถึง 0.30%wt ได้แก้วทั้งหมด 21 สูตร และเมื่อหลอมแก้วตามสูตรต่างๆทั้ง 21 สูตรแล้วสีของแก้วที่หลอมได้แสดงในภาพที่ 4.6 พบว่ามีแก้วสูตรที่เกิดสีแดงแบบ Self-striking เพียงสองสูตรได้แก่สูตรที่ 3 และ 5 หลังจากนั้นแก้วทุกชิ้นจะนำไปวัดค่าดัชนีหักเห สำหรับแก้วชิ้นที่เกิดสีแบบ Self-striking จะนำไปวิเคราะห์หาพิการดูดกลืนด้วย UV-Vis Spectrophotometer และทำการวัดสีแสดงเป็นค่า L^*a^*b ตรวจสอบ Morphology ของทองในแก้วด้วย SEM ชิ้นงานบางส่วนได้แก่สูตร 2, 5, 9, 14, 20 จะนำไปทำการศึกษากลศาสตร์ของการเกิด Striking ชิ้นงานที่เหลือนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของความเค้นภายในชิ้นงาน ผลที่ได้แสดงในภาพที่ 4.7 ผลการวัดดัชนีหักเหแก้วทั้ง 21 สูตรแสดงในภาคผนวก ก


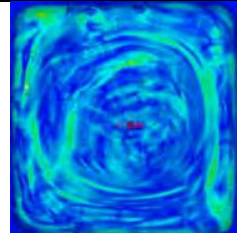

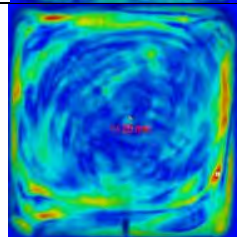

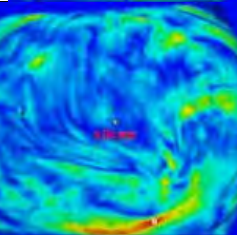

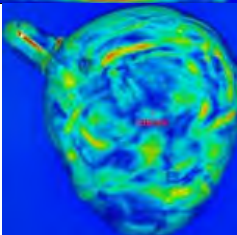


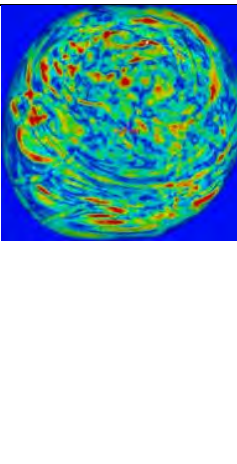



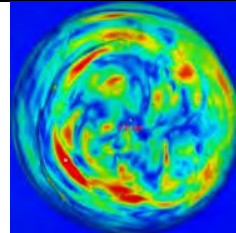

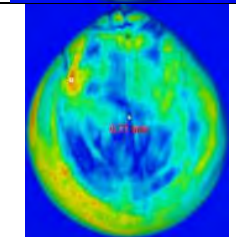

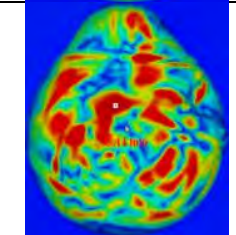

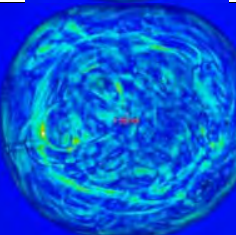


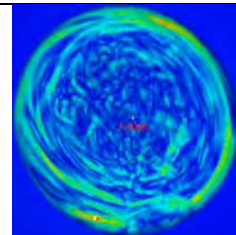
ภาพที่ 4.7 การกระจายตัวของความเค้นภายในเนื้อแก้วสูตรต่างๆ

ลักษณะทางกายภาพที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าของแก้วเช่น สี รอยแตก ฟองอากาศ และริ้วสีของแก้วทุกสูตรทั้ง 21 สูตร ภายหลังจากอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C และเปรียบเทียบภาพการกระจายตัวของความเค้นตกค้างในเนื้อแก้วแสดงดังภาพที่ 4.8

<p>สูตรที่ 1 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วใส</p>		
<p>สูตรที่ 2 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วใส</p>		<p style="text-align: center;">-</p>

<p>สูตร 3 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วมัวง</p>		
<p>สูตร 4 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วใส</p>		
<p>สูตร 5 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วแดง</p>		<p style="text-align: center;">-</p>
<p>สูตร 6 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วใสพบทองคำที่ไม่ละลายลง ในเนื้อแก้วตกผลึกเป็นก้อน</p>		
<p>สูตร 7 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วเกิดริ้วสีม่วงเล็กน้อย</p>		
<p>สูตร 8 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วใส</p>		
<p>สูตร 9 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาทีแล้วใส</p>		<p style="text-align: center;">-</p>

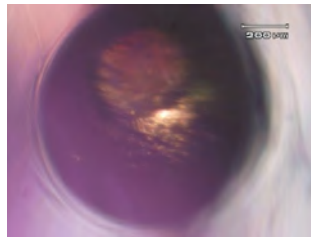
<p>สูตร 10 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส พบทองคำที่ไม่ละลายลง ในเนื้อแก้วตกผลึกเป็นก้อน</p>		
<p>สูตร 11 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส พบทองคำที่ไม่ละลายลง ในเนื้อแก้วตกผลึกเป็นก้อน</p>		
<p>สูตร 12 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		
<p>สูตร 13 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		
<p>สูตร 14 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		<p style="text-align: center;">-</p>
<p>สูตร 15 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใสพบทองคำที่ไม่ละลายลง ในเนื้อแก้วตกผลึกเป็นก้อน</p>		

<p>สูตร 16 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		
<p>สูตร 17 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		
<p>สูตร 18 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		
<p>สูตร 19 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		
<p>สูตร 20 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		<p style="text-align: center;">-</p>
<p>สูตร 21 เทออกมาใส หลังจากอบที่ 570 °C 30 นาที่แล้วใส</p>		

ภาพที่ 4.8 ลักษณะทางกายภาพที่มองเห็น เจดสี การตกผลึกของทอง และความเค้นที่กระจายตัวใน
แก้วทั้ง 21 สูตร

4.2.1. ผลการศึกษาการละลายตัวของทองลงในแก้วด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง

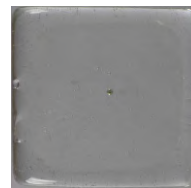
แก้วสูตรที่ 6,10,11,15 เกิดการตกผลึกของทองในเนื้อแก้ว การเกิดเช่นนี้เนื่องจากการเติมทองปริมาณ 350 ppm ขึ้นไปลงในแก้ว ทองจะละลายลงในแก้วเกินจุดอิ่มตัว ทองส่วนเกินจะไม่สามารถละลายลงในแก้วได้อีกและตกผลึกกลับออกมาจากเนื้อแก้ว⁽²⁶⁾ และยังพบการตกผลึกของทองในแก้วสูตร 8 อบอ่อน 570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง ปริมาณทอง 250 ppm อีกด้วย ลักษณะของทองทรงกลมภายใต้กล้องจุลทรรศน์แสงดังภาพที่ 4.9 และลักษณะทองที่มองเห็นด้วยตาเปล่าแสดงดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.9 ลักษณะก้อนทองคำทรงกลม ถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง



แก้วสูตร 6



แก้วสูตร 10



แก้วสูตร 11



แก้วสูตร 15








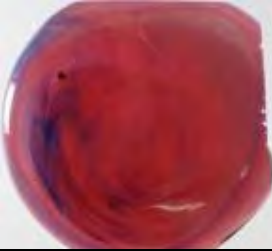



แก้วสูตร 8

ภาพที่ 4.10 การตกผลึกกลับของทอง

จากภาพที่ 4.10 แก้วทั้ง 5 สูตรซึ่งเกิดการตกผลึกกลับของทองมีก้อนทองคำทรงกลมปรากฏให้เห็น

4.3. ส่วนที่ 3 ผลของอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อนต่อสีที่เกิดขึ้นใน Gold ruby glass

การทดลองในส่วนนี้ต้องการศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิในการอบอ่อน โดยเลือกใช้แก้วสูตร 6,7 และ 8 ในการทดลองกำหนดอุณหภูมิอบอ่อนที่ 570 °C และ เวลา 30 นาที ทุกชิ้นเพื่อได้ความเครียดจากแก้วก่อนทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องและนำมาเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไป 600 °C เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมงพบว่าเมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแก้วจะเปลี่ยนจากแก้วใสเป็นแดง ชมพูอมม่วงและสีม่วง เมื่อผ่านไปถึง 2 ชั่วโมงแก้วจะกลายเป็นสีน้ำเงิน สีแดงเข้มและสีเทาอมฟ้า ดังภาพที่ 4.11 และทำการวิเคราะห์สมบัติของแก้วที่เกิดสีต่างๆเหล่านี้ดังแสดงในตารางที่ 4.4 สำหรับผลของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อสีที่เกิดแสดงดังภาคผนวก ข

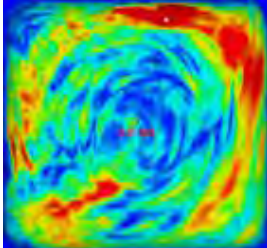
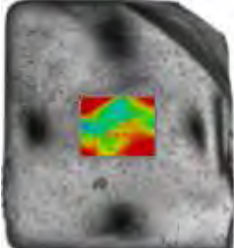
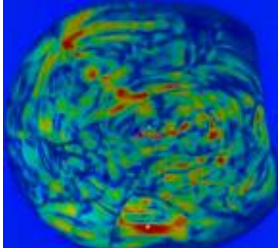
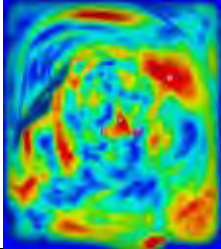
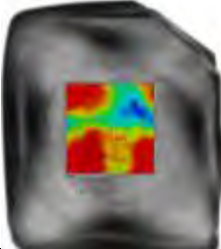
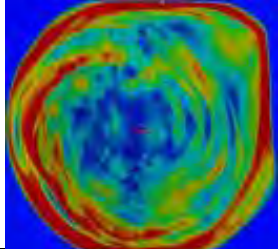
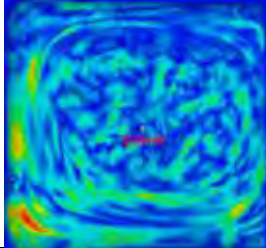
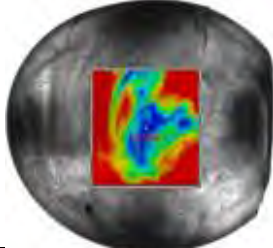
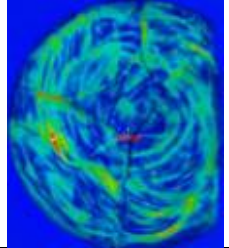
สูตร	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 2 ชั่วโมง
6.			
7.			
8.			

ภาพที่ 4.11 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนต่อสีของแก้ว Gold ruby glass ตารางที่ 4.4 แก้วสูตรต่างๆที่นำไปทำการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติ

การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติ	สูตรที่ทำการวิเคราะห์
แก้วที่เปลี่ยนเป็นสีแดงแบบ Self-striking	7 (570 °C 30 นาที) 6, 7, 8 (570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง) 6, 7, 8 (570 °C 30 นาที 600 °C 2 ชั่วโมง)
ตรวจสอบความเครียดตกค้างในแก้วด้วย Strainmatic Imaging Polarimeter	ทุกสูตร
TEM	6, 7(570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง) 6, 7, 8 (570 °C 30 นาที 600 °C 2 ชั่วโมง)
วัดสีด้วย UV-Vis Spectrophotometer	6, 7, 8 (570 °C 30 นาที 600 °C 1 hr) 6, 7, 8 (570 °C 30 นาที 600 °C 2 hr)

4.3.1. ศึกษาการกระจายตัวของความเค้นในชิ้นงานแก้วเมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน

จากการศึกษาการกระจายตัวของความเค้นในแก้วเหล่านี้จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นเกินกว่า T_g ขึ้นไปประมาณ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ แก้วจะมีความเค้นภายในเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก สังเกตได้จากการแตกเมื่อนำไปตัด และเมื่ออบอ่อนที่ระยะเวลา 2 ชั่วโมงแก้วจะมีความเค้นสูงมากจนสามารถแตกได้ง่าย แสดงดังภาพที่ 4.12

สูตร	อบอ่อนที่ $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที	อบอ่อนที่ $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 ชั่วโมง	อบอ่อนที่ $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 ชั่วโมง
6.			
7.			
8.			

ภาพที่ 4.12 ความเค้นภายในชิ้นงานแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่ใช้อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนที่แตกต่าง

ค่าความเค้นที่วัดได้หน่วย Normalized stress ของแก้วแสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าความเค้น (Normalized stress) สูงสุดในแก้วที่ใช้อุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนแตกต่างกัน

สูตร	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 2 ชั่วโมง
6.	5.02 MPa	8.38 MPa	4.7 MPa (แก้วร้าว)
7.	4.39 MPa	7.88 MPa	6.59 MPa
8.	1.90 MPa	11.30 MPa	3.31 MPa (แก้วร้าว)

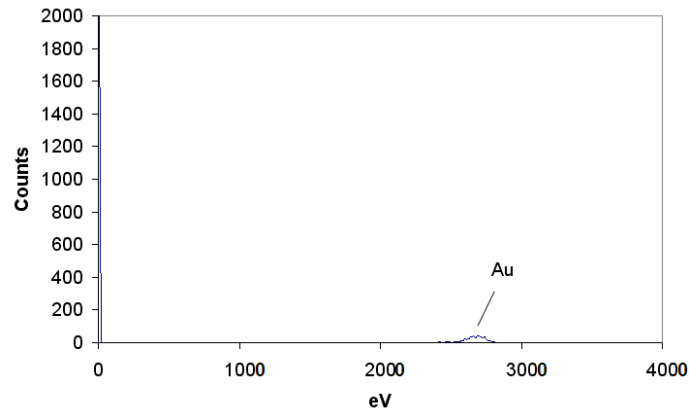
4.3.2. ผลการวิเคราะห์ทองในแก้วโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ด้วยแสงซินโครตรอน

จากการทำการวิเคราะห์แก้วสีแดงด้วยซินโครตรอนตามหัวข้อ 4.1.3

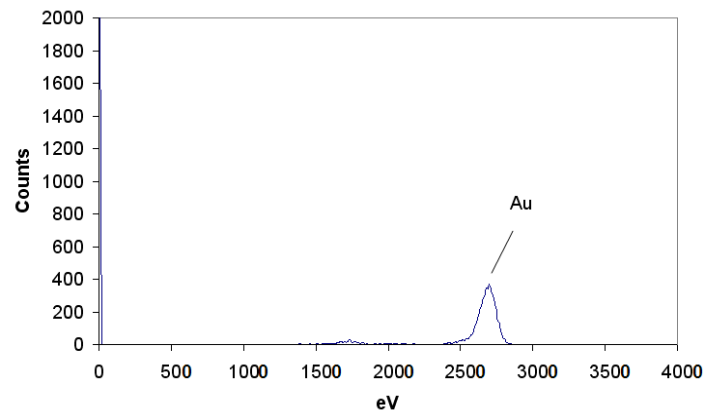
นำแก้วสูตร 7 ที่อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมงเป็นแก้วสีแดงอมม่วง

แก้วสูตร 12 เป็นแก้วใส อีกสองสูตรเพื่อเป็นการทำการวิเคราะห์ทองในแก้วที่มีสีแดง สีม่วง และใสตามลำดับ

การศึกษาเบื้องต้นเป็นผลการวิเคราะห์ด้วยแสงซินโครตรอนใน Fast scan mode เพื่อวิเคราะห์เชิงคุณภาพของทองในแก้ว ว่ามีทองอยู่ในแก้วสีแดงหรือไม่ พบว่าจากการกระตุ้นด้วยแสงซินโครตรอนแล้ว มีฟิสิกการดูดกลืนของทองทำให้ทราบแน่ชัดถึงการมีอยู่ของทองในแก้วแก้วเหล่านี้สามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS ในโหมด XANS และ EXAFS เพื่อทำการวิเคราะห์สถานะของเลขออกซิเดชันของทองในแก้วต่อไปได้ ผลที่ปรากฏแสดงดังภาพที่ 4.13 และภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.13 ผลการวัดแบบ fast scan mode ของแก้วสูตร 7



ภาพที่ 4.14 ผลการวัดแบบ fast scan mode ของแก้วสูตร 12

แก้วเมื่อวิเคราะห์ XAS ด้วยหัววัดเจอร์มานเนียมตรวจพบพีคของทอง แม้ไม่ชัดเจนแต่การมีพีคหมายถึงมีการดูดกลืนพลังงานโดยอะตอมทองคำแต่การสแกนแบบ fast scan นั้นเป็นการตรวจวัดเชิงคุณภาพไม่ใช่เชิงปริมาณดังนั้นความสูงของพีคจึงไม่สัมพันธ์กับปริมาณ แต่เป็นการยืนยันว่าได้มีอะตอมของทองอยู่จริงในแก้วเพราะมีการดูดกลืนพลังงานของอะตอมทองคำ

4.3.3. ผลการตรวจสอบสถานะของอนุภาคนาโนของทองในแก้วด้วย Scanning Electron Microscope (SEM)

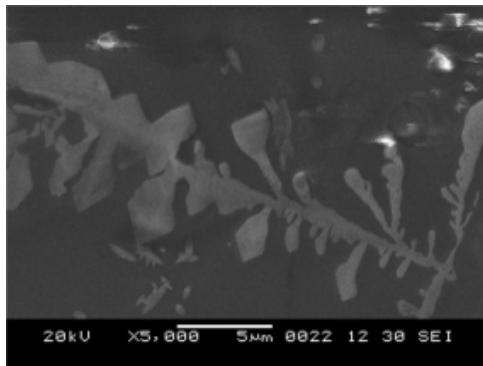
จากการทำการคัดเลือกแก้วที่เกิดสีแดงและม่วงจำนวน 4 ชิ้นได้แก่

1. สูตรที่ 3 อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที แก้วมีสีม่วงอมชมพู
2. สูตรที่ 4 อบอ่อนที่ 600 °C 30 นาที แก้วมีสีม่วง

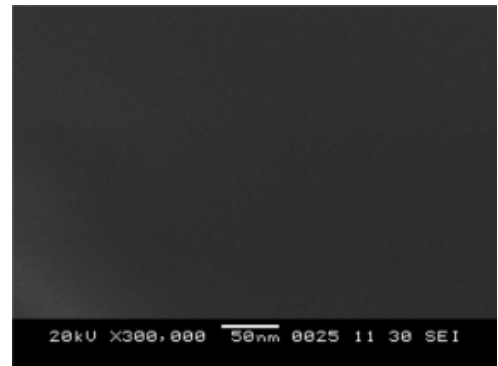
3. สูตรที่ 7 อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง แก้วมีสีม่วงอยู่ด้านหนึ่ง และสีชมพูอีกด้านหนึ่ง

4. สูตรที่ 14 อบอ่อนที่ 550 °C แก้วมีสีแดงอมน้ำตาล

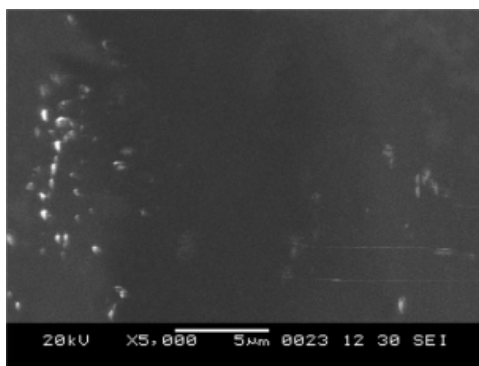
ด้วยลักษณะของสีที่ปรากฏแตกต่างกันแก้วทั้ง 4 ชิ้นจึงถูกคัดเลือกมาเพื่อตรวจสอบว่า เกล็ดสีที่แตกต่างกันนั้นเกิดจาก Morphology ที่แตกต่างกันของทองหรือไม โดยผลที่ได้ที่ กำลังขยาย 30,000 เท่าเพื่อให้ได้ขนาดสเกลบาร์อยู่ที่ 50 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่ทองคำจะให้สีแดงก็ไม่สามารถตรวจพบว่า ทองในแก้วมี Morphology ที่ต่างกัน ภาพที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.15 ถึง ภาพที่ 4.18



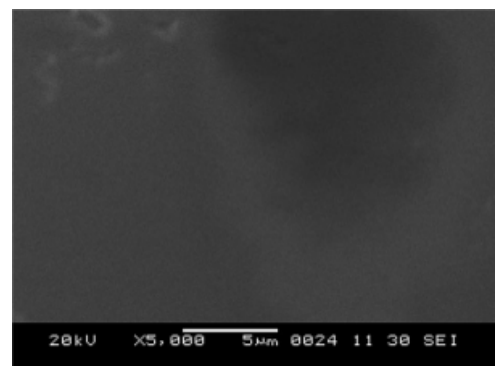
ภาพที่ 4.15 สูตรที่ 3 อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที



ภาพที่ 4.16 สูตรที่ 4 อบอ่อนที่ 600 °C 30 นาที



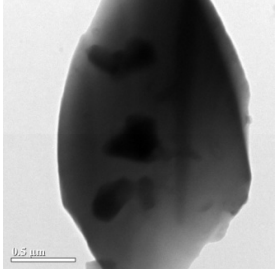
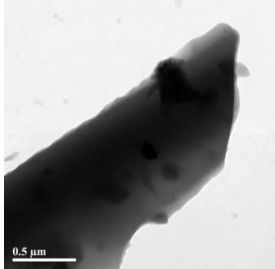
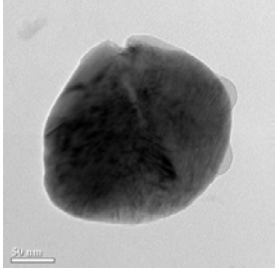
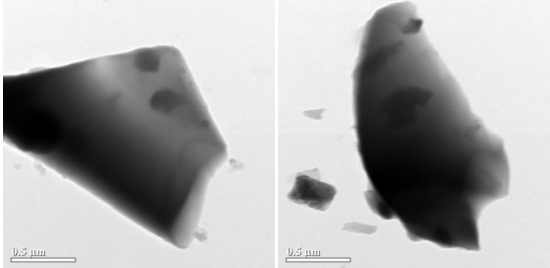
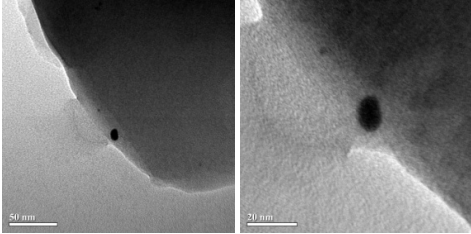
ภาพที่ 4.17 สูตรที่ 7 อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.18 สูตรที่ 14 อบอ่อนที่ 550 °C 30 นาที

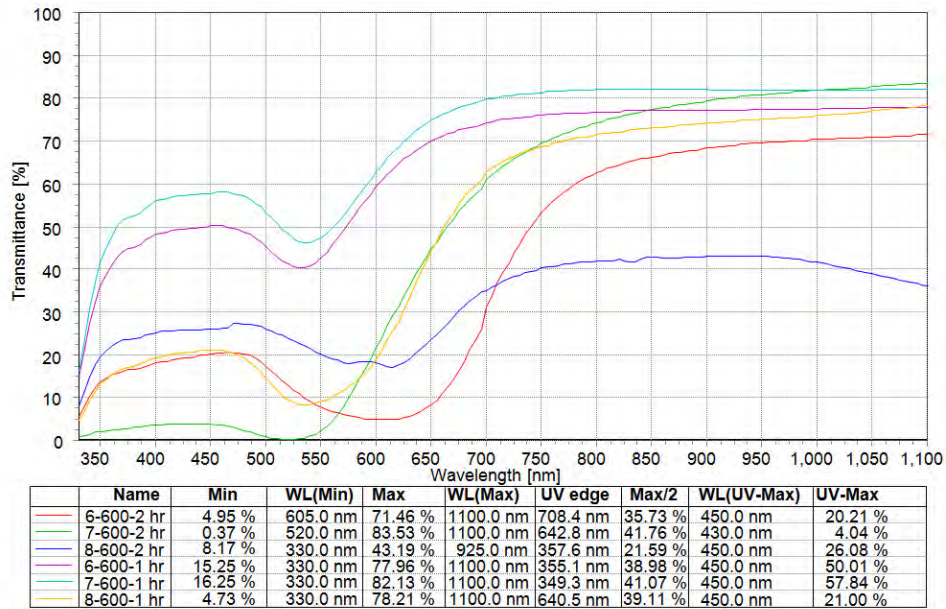
4.3.4. การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค และลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคนาโนของทองในเนื้อแก้วด้วย Transmission Electron Microscope (TEM)

ผลของ TEM ในแก้วสูตร 6 และ 7 อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที 600 °C ทั้ง 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมงแสดงตามภาพที่ 4.19 ไม่พบอนุภาคใดที่มีสีเข้มพอที่จะดูเหมือนเป็นโลหะในเนื้อแก้ว อนุภาคที่เป็นเงาดำนั้นมีขนาดไม่สอดคล้องกับขนาดที่ควรจะเป็นทางทฤษฎีของทองคำที่ให้สีแดงในแก้วคือขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร เนื่องจากกลุ่มอนุภาคสีดำในภาพมีขนาดประมาณ 0.25 ไมครอนและในภาพเห็นเป็นลักษณะของรีวคัลล์นั้นเป็นรีวคัลล์อิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นจากความโค้งของผิวอนุภาคแก้ว จะพบภาพที่เป็นรีวคัลล์กับอนุภาคแก้วเป็นส่วนใหญ่มากกว่าจะเห็นเป็นจุดดำเข้มที่มีรูปทรงเป็นเรขาคณิตที่เกิดจากโครงสร้างผลึกแบบ Face Center Cubic ของทอง ในชิ้นงานแก้วสูตร 8 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 2 ชั่วโมงมีการพบอนุภาคสีดำเข้มซึ่งการมีสีดำเช่นนี้หมายถึงมีความสามารถในการสะท้อนอิเล็กทรอนิกส์กลับได้ดีซึ่งเป็นสมบัติของโลหะหนักเช่นทอง เมื่อพิจารณาเลือกอนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงคือประมาณ 50 นาโนเมตร และทำการตรวจสอบชนิดของธาตุด้วย EDX พบว่าเป็นตะกั่ว แต่มีความเป็นไปได้ว่าจะเป็นอนุภาคนาโนของทองที่หุ้มด้วยอะตอมตะกั่วในลักษณะ Core Shell Structure ซึ่งให้สีน้ำเงิน⁽²¹⁾

สูตร	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 1 ชั่วโมง	อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 2 ชั่วโมง
6		
7		
8	-	

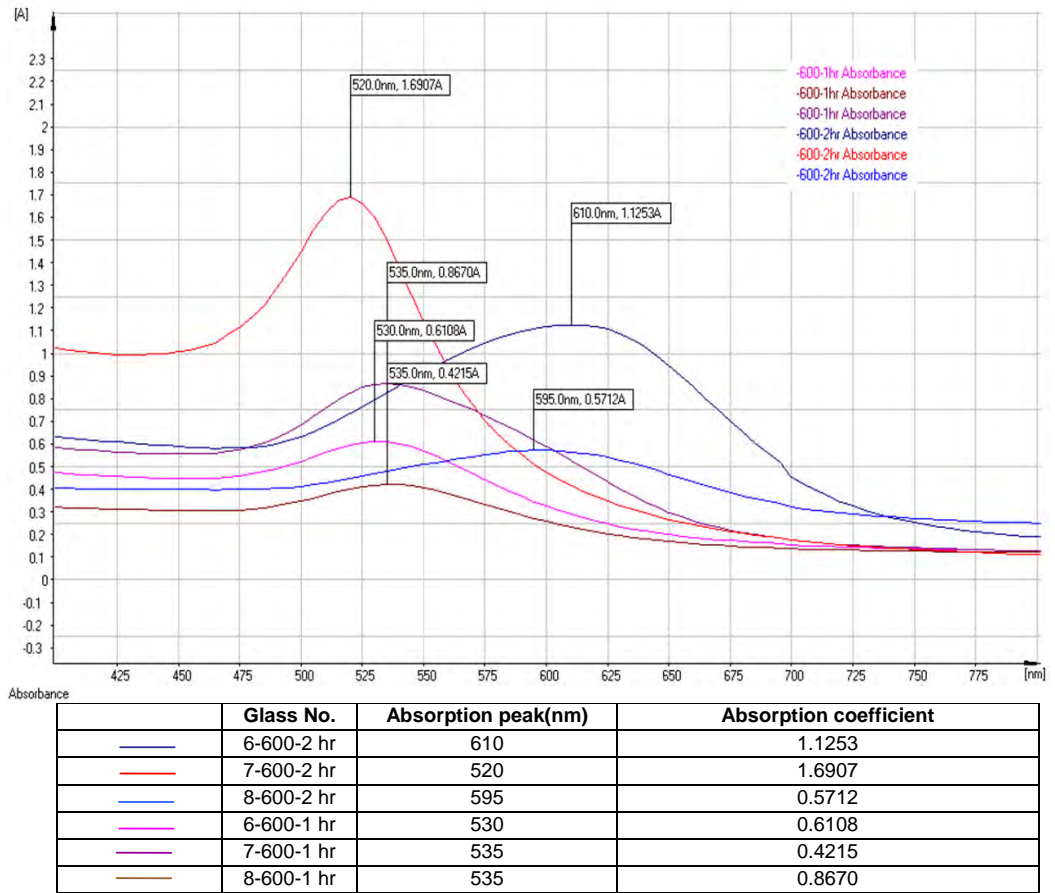
ภาพที่ 4.19 ลักษณะอนุภาคที่พบกระจายในแก้วสูตรต่างๆ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน

4.3.5. การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืน หรือสเปกตรัมการส่องผ่านของชิ้นงานแก้วสีแดง สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1, 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.20



ภาพที่ 4.20 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1, 2 ชั่วโมง

เมื่อทำการตรวจสอบการดูดกลืนแสงของแก้วสูตร 6, 7, 8 ด้วยการเปลี่ยน mode เป็นการดูดกลืนแสงแทนการส่องผ่านในแสงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ด้วยตาแสดงดังภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.21 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็นได้ของแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่บออ่อนที่ อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1, 2 ชั่วโมง

พบว่า การดูดกลืนแสงความยาวคลื่นต่างกัน หรือแม้แต่ว่าความยาวคลื่นเดียวกัน ด้วย สัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่แตกต่างกันจะให้สีที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 4.6

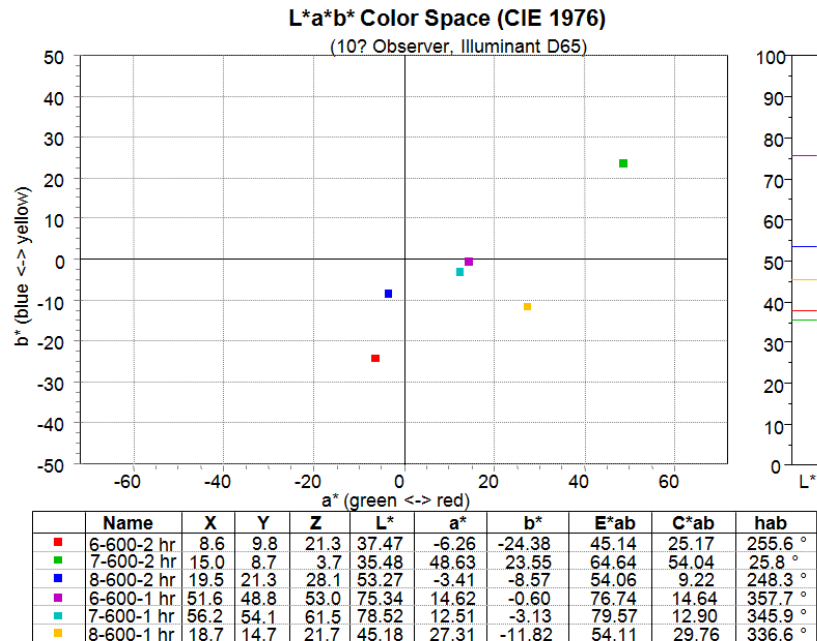
ตารางที่ 4.6 สีที่ปรากฏและความยาวคลื่นที่ดูดกลืนของแก้วสีแดง

สูตร	ภาวะในการอบอ่อน	ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน(nm)	ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน	สีที่ปรากฏ
6	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	530	0.6108A	แดง
7	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	535	0.4215A	ชมพูอมม่วง
8	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	535	0.8670A	ม่วงเข้ม
6	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	610	1.1253A	น้ำเงิน
7	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	520	1.6907A	แดงเข้ม
8	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	595	0.5712A	เทาอมฟ้า

โดยสูตร 7 และ 8 ที่อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่ามี การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเดียวกันหมายถึงมีขนาดของทองในแก้วที่ใกล้เคียงกัน สูตรที่ 8 มี ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูงกว่าหมายความว่ามีความยาวที่ดูดกลืนแสงเหล่านี้้อยู่อย่างหนาแน่นในแก้ว ทำให้แก้วปรากฏเป็นสีม่วงเข้ม และสูตร 7 ที่อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีสีแดงเข้มที่สุด

4.3.6. ผลการวัดสี L*a*b*

จากการวัดค่าสีแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆด้วย UV-Vis Spectrophotometer แสดงดังภาพที่ 4.22



ภาพที่ 4.22 ค่า L*a*b* ของแก้วสูตร 6, 7, 8 ที่บออ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1, 2 ชั่วโมง

โดยค่า L*a*b* ของแก้วและสีที่ปรากฏแสดงดังตารางที่ 4.7 เมื่อค่า $a^* < 10$, $b^* < -5$ จะจัดอยู่ในกลุ่มแก้วสีฟ้า⁽⁸⁾ ได้แก่แก้วสูตรที่ 6 และ 8 สภาวะการอบอ่อนที่ 570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

กลุ่มสีแดงหรือสีม่วงเข้ม ได้แก่แก้วสูตร 6, 7, 8 สภาวะการอบอ่อนที่ 570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยสูตร 6 มีค่าใกล้เคียงกับบริเวณของกลุ่มสี gold ruby glass มาก

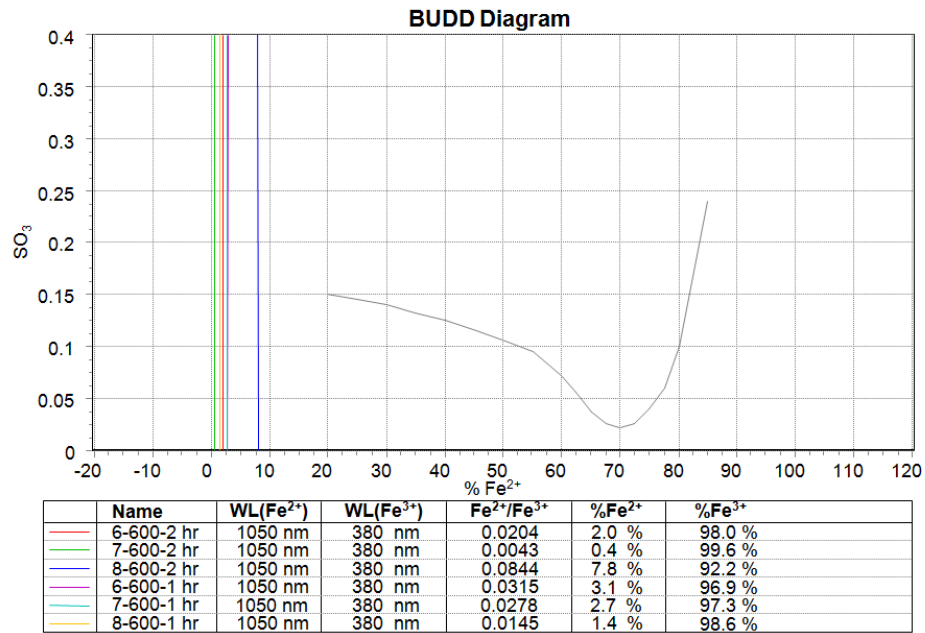
กลุ่มสีแดงเข้มเมื่อมีค่า $a^* > 5$, $b^* > 1.5$ ได้แก่สูตรที่ 7 สภาวะการอบอ่อนที่ 570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.7 แก้วสูตร 6, 7, 8 ที่สภาวะในการอบอ่อนต่างๆและสีที่ปรากฏ

สูตร	ภาวะในการอบอ่อน	L*	a*	b*	สีที่ปรากฏ
6	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	75.34	14.62	-0.60	แดง
7	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	56.2	12.51	-3.13	ชมพูอมม่วง
8	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	45.18	27.31	-11.82	ม่วงเข้ม
6	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	37.47	-6.26	-24.38	น้ำเงิน
7	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	35.48	48.63	23.55	แดงเข้ม
8	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	53.27	-3.41	-8.57	เทาอมฟ้า

4.3.7. ผลการศึกษา Redox ในแก้ว

สภาวะที่เป็นรีดักชันสามารถดูได้จากปริมาณ Fe^{2+}/Fe^{3+} หากปริมาณ Fe^{3+} สูงกว่า Fe^{2+} มาก แสดงว่าแก้วอยู่ในสภาวะออกซิเดชัน และ Fe^{2+} เป็นไปได้ที่จะถูกใช้ไปในการรีดิวซ์ทองคำ⁽⁸⁾ Budd diagram ของแก้วสูตร 6, 7, 8 อบอ่อนที่ภาวะทางความร้อนต่างๆแสดงดังภาพที่ 4.23



ภาพที่ 4.23 BUDD Diagram แก้วสูตร 6, 7, 8 ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1,2 ชั่วโมง

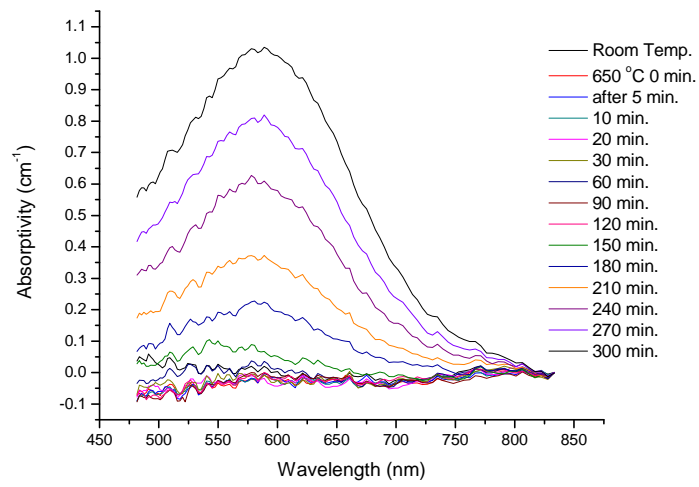
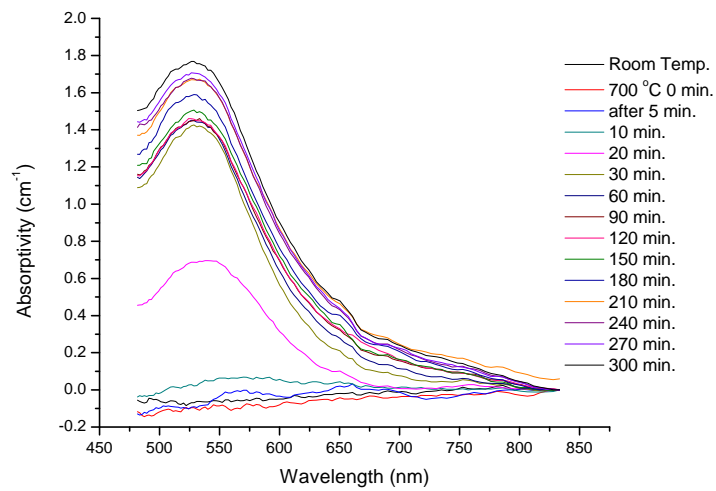
จากการศึกษา Redox ของแก้วแก้วสูตร 6,7,8 ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C และ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1,2 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.8 แก้วที่มีปริมาณ Fe³⁺ สูงสุดคือแก้วสูตร 7 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแก้วที่มีปริมาณ Fe²⁺ คงเหลือมากกว่าจะให้สีม่วงและสีน้ำเงิน

ตารางที่ 4.8 แก้วสูตร 6, 7, 8 ที่ภาวะการอบอ่อนแตกต่างกัน และปริมาณเปอร์เซ็นต์ Fe^{3+} ในแก้ว

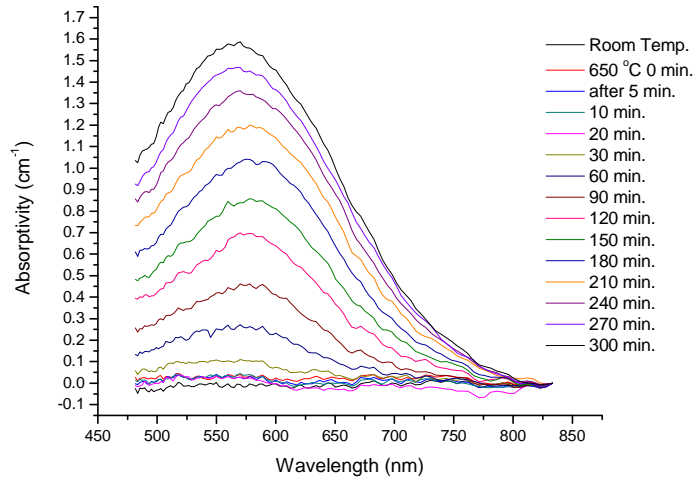
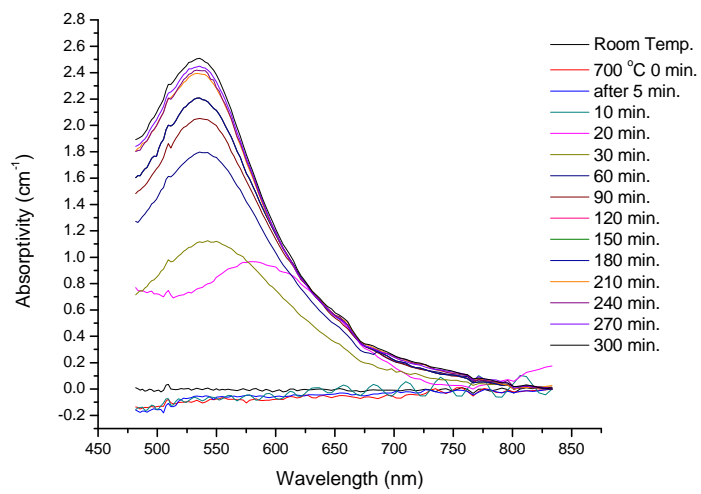
สูตร	ภาวะในการอบอ่อน	% Fe^{2+}	% Fe^{3+}	Fe^{2+}/Fe^{3+}	สีที่ปรากฏ
6	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	3.1	96.9	0.0315	แดง
7	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	2.7	97.3	0.0278	ชมพูอมม่วง
8	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	1.4	98.6	0.0145	ม่วงเข้ม
6	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	2.0	98.0	0.0204	น้ำเงิน
7	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	0.4	99.6	0.0043	แดงเข้ม
8	570 °C 30 นาทีและ 600 °C เพิ่มเติมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	7.8	92.2	0.0844	เทาอมฟ้า

4.4. ส่วนที่ 4 ผลการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสี และอิทธิพลจากการเทคนิคการขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆต่อการ Self-striking ของแก้วสีแดง

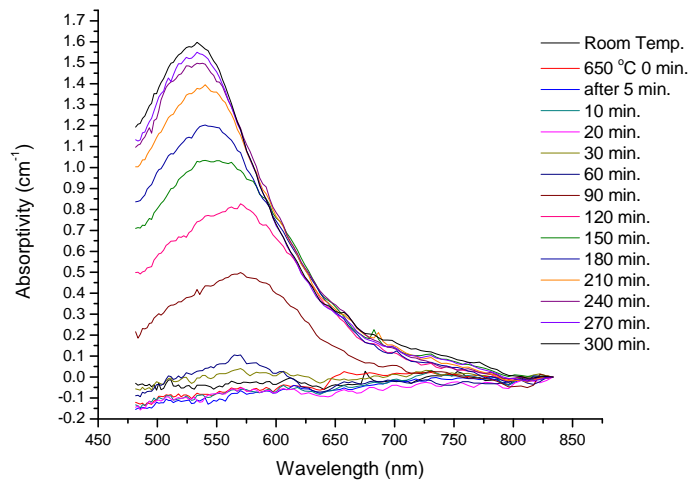
จากการคัดเลือกแก้วจำนวน 5 สูตรได้แก่ แก้วสูตร 2, 5, 9, 14, 20 อบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C แก้วทั้งหมดใส และจะได้รับความร้อนให้เกิดการ Striking ใน Heating stage สีของแก้วที่เกิดขึ้นและเปลี่ยนแปลงไประหว่างได้รับความร้อนจะผ่านการวิเคราะห์ด้วย UV-Vis spectrophotometer อย่างต่อเนื่อง และทำการตรวจสอบลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของชิ้นงานขณะได้รับความร้อน จากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างชิ้นงานที่นำไปชัดเจนบางและนำไปให้ความร้อนใน Heating stage ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที และคงอุณหภูมิไว้ที่ 625, 650, 700 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง Heating stage นี้จะเชื่อมต่อกับเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer เพื่อทำการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของชิ้นงานขณะเมื่อชิ้นงานไปถึงอุณหภูมิที่กำหนดที่เวลาใดๆ ลักษณะของพีการดูดกลืนแสงจากกระบวนการ Striking แสดงในภาพที่ 4.24-ภาพที่ 4.28

(a) ที่ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) ที่ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

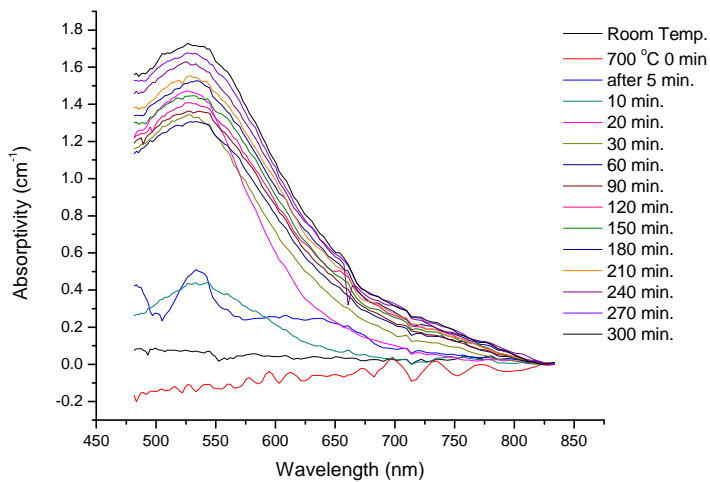
ภาพที่ 4.24 แก้วสูตร 2 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 650 และ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

(a) ที่ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) ที่ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

ภาพที่ 4.25 แก้วสูตร 5 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

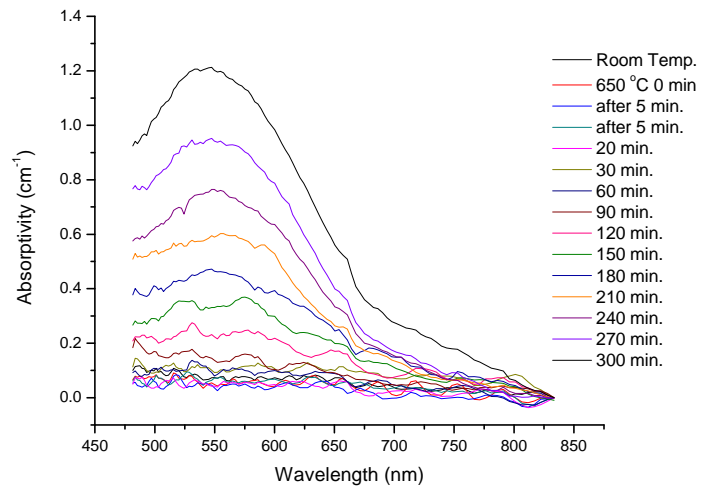


(a) ที่ 650 °C

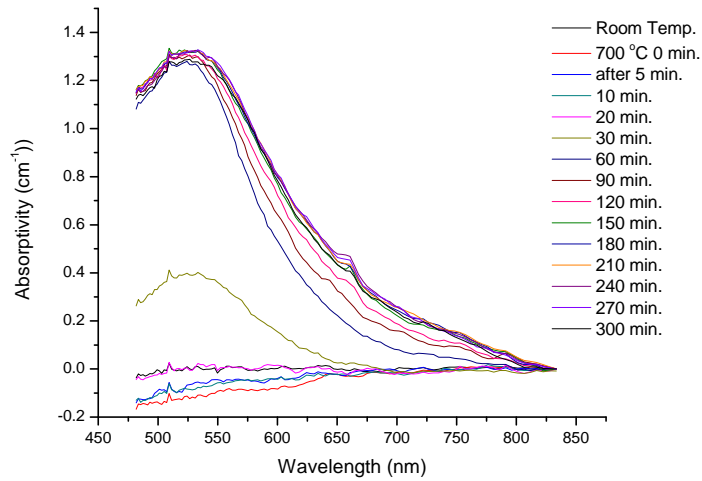


(b) ที่ 700 °C

ภาพที่ 4.26 แก้วสูตร 9 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 650 และ 700 °C

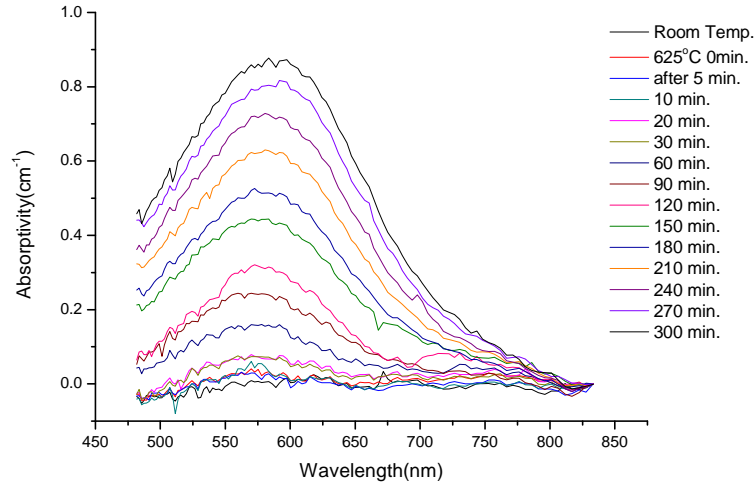


(a) ที่ 650 °C

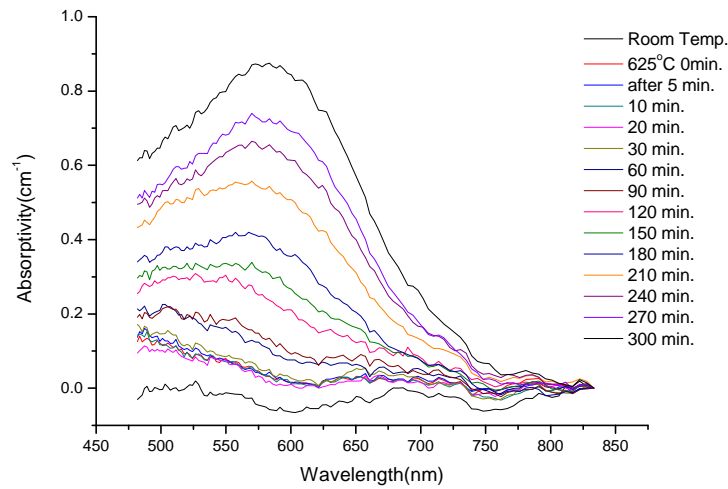


(b) ที่ 700 °C

ภาพที่ 4.27 แก้วสูตร 14 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 650 และ 700 °C



(g) แก้วสูตร 5 ที่ 625 °C



(h) แก้วสูตร 9 ที่ 625 °C

ภาพที่ 4.28 แก้วสูตร 5 และสูตร 9 ได้รับความร้อนใน Heating stage ที่ 625 °C

ค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนมากที่สุดเมื่อคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 5 ชั่วโมงแสดงดังตารางที่

ตารางที่ 4.9 พิกัดการดูดกลืนพลาสมอนที่ความยาวคลื่นต่างๆของแก้วสูตรต่างๆ

สูตร	พิกัดการดูดกลืน เมื่อคงอุณหภูมิ ที่ 625 °C (nm)	สี	พิกัดการดูดกลืน เมื่อคงอุณหภูมิ ที่ 650 °C (nm)	สี	พิกัดการดูดกลืน เมื่อคงอุณหภูมิที่ 700 °C(nm)	สี
2	-	-	588	ม่วง	528	แดง
5	583	ม่วง	570	ม่วง	535	แดง
9	583	ม่วง	533	แดง	527	แดง
14	-	-	547	ม่วง	527	แดง
20	-	-	-	ใส	-	ใส

จากผลในตารางที่ 4.9 แก้วสูตรที่ 20 จะพบว่าไม่มีค่าการดูดกลืนแสงเนื่องจากแก้วไม่เกิดการ Striking ทุกอุณหภูมิ

จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสีในแก้วในหัวข้อ 4.3.1 พบว่าแก้วสูตรที่ 9 มีความสามารถในการเกิดเป็นสีที่ต้องการคือมีพิกัดการดูดกลืนพลาสมอนความยาวคลื่นแสงใกล้เคียง 520 นาโนเมตรมากที่สุดที่อุณหภูมิ 700 °C แก้วสูตรนี้จึงเหมาะสม ต่อการนำมาใช้ศึกษาอิทธิพลจากการขึ้นรูปต่อสีที่เกิดในแก้ว อุณหภูมิ 700 °C จะทำให้แก้วมีความเครียดมากเกินไป จึงลดอุณหภูมิการ Striking ลงมาที่ 650 °C โดยการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงตามเวลาดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 พิกัดการดูดกลืนที่เวลาต่างๆของแก้วสูตร 9 ที่อุณหภูมิ 650 °C เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิห้อง

เวลา	Absorption peak (nm)	Absorption Coefficient
Roomtemp	675.1283	0.0274
650 °C / 0 min	657.2893	0.0262
650 °C / 5 min	833.3333	-0.0006
650 °C / 10 min	730.6203	0.0317
650 °C / 20 min	833.3333	-0.0002
650 °C / 30 min	569.9954	0.0401
650 °C / 60 min	569.9954	0.1058
650 °C / 90 min	569.9954	0.4984
650 °C / 120 min	569.9954	0.8270
650 °C / 150 min	540.3069	1.0342
650 °C / 180 min	540.3069	1.2034
650 °C / 210 min	540.3069	1.3957
650 °C / 240 min	537.9526	1.4975
650 °C / 270 min	533.3333	1.5505
650 °C / 300 min	533.3333	1.5975

จากตารางที่ 4.10 พบว่าเมื่อให้ความร้อนที่ 650°C เป็นเวลา 30 นาทีจนถึง 120 นาที พิกัดการดูดกลืนอยู่ที่ 570 นาโนเมตร ก่อนจะเริ่ม Shift เป็น 540 นาโนเมตร เมื่อเวลาผ่านไป 150 นาทีและกลายเป็น 533 นาโนเมตร เมื่อเวลา 270 นาทีถึง 300 นาที การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้หมายถึงทองมีขนาดเล็กลง หรืออาจจะอยู่ภายใต้ความเค้นอัดที่เพิ่มมากขึ้น

4.4.1. ผลการศึกษาอิทธิพลของความเครียดในเนื้อแก้วต่อสีของ Gold Ruby Glass

ทำการคัดเลือกสูตรแก้วมา 3 สูตร

1.แก้วสูตรที่ 3 เนื่องจากสามารถเกิด Self-striking ได้ที่ อุณหภูมิ 570 °C

2.แก้วสูตรที่ 9 เป็นสูตรที่ได้จากการศึกษาจลน์ศาสตร์ และทราบว่าเกิด Self-striking ที่อุณหภูมิ 650 °C ได้โดยไม่ทำให้แก้วมีความเครียดมากเกินไปจนแตก

3. แก้วสูตร Au⁰ 200 ppm, SeO₂ 50 ppm, C 0.1 %wt (สูตร c) เพื่อทำการ repeat แก้วสูตรที่แดงเข้มที่สุด

การเตรียมตัวอย่างแก้วจะแบ่งออกเป็น 4 กลุ่ม

กลุ่มที่ 1 คือแก้วสูตร c ที่มีปริมาณของ Au⁰ 200 ppm, SeO₂ 50 ppm, C 0.1 %wt นำมาหลอมและเทลงบนเบ้าแกรไฟต์อีกครั้งเป็นการทำซ้ำและเทให้ไหลอิสระ และแก้วสูตรที่ 7 ซึ่งเกิด Self-striking ได้ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยการเทลงตรงกลางจุดเดียว นำไปอบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อต้องการให้ได้สีที่สม่ำเสมอขึ้น

กลุ่มที่ 2 คือแก้วสูตรที่ 3 จะทำการทดสอบรูปแบบ ได้แก่

1. เทลงตรงกลางบน Hot plate
2. เทลงในเบ้าแกรไฟต์
3. เทแบบวนเป็นก้นหอย อบอ่อนที่ 570 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิด Self-striking นำมาเปรียบเทียบสีที่เกิดขึ้นว่าวิธีแตกต่างกันให้สีที่ แตกต่างกันหรือไม่

กลุ่มที่ 3 คือแก้วสูตรที่ 9 จะทำการทดสอบรูปแบบ ได้แก่

1. เทลงตรงกลางบน Hot plate
2. เทลงในเบ้าแกรไฟต์
3. เทแบบวนเป็นก้นหอย อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที และเพิ่มเป็น 600 °C อีก 30 นาทีเพื่อให้เกิดสี


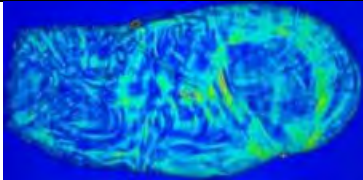

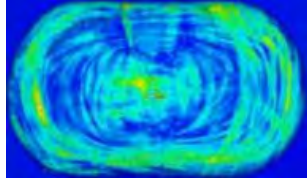

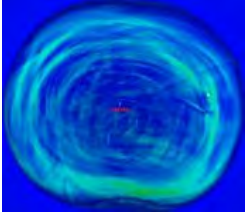
นำมาเปรียบเทียบผลของวิธีการเทที่แตกต่างกันต่อการเกิดสี แก้วชิ้นที่มีสีแดงสม่ำเสมอจะถูกนำมาใช้เป็นวิธีของแก้วในการทดลองต่อไป

กลุ่มที่ 4 คือแก้วสูตรที่ 9 จะทำการเทรูปแบบเดียวคือ เทลงตรงกลางจุดเดียวบน Hotplate อบอ่อนที่ 650 °C สามชิ้นงานแต่ทำแปรเปลี่ยนเวลาในการอบอ่อนจาก 30 นาที เป็น 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง เพื่อดูความเปลี่ยนแปลงของสี และการลดลงของริ้วสีที่ไม่สม่ำเสมอ

จากการทดลองในความคิดว่าเริ่มจากแก้วที่หลอมเหลว มีลักษณะคล้ายน้ำเชื่อมที่มีฟองเล็กๆ กระจายตัวอยู่เมื่อนำเข้าอะลูมินาออกจากเตาแก้วที่หลอมเหลวมีความหนืดลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อเทแก้วและฟองจะถูกยึดเนื่องจากแรงดึงดูดจนฟองจะแยกน้ำแก้วจนมีลักษณะเหมือนเส้นที่มีขนาดเล็กมากๆและไหลลงมาอย่างต่อเนื่องด้วยความเร็วที่ลดลงๆเมื่อความหนืดเพิ่มขึ้น เมื่อแก้วมีความ

หนักลดลงทำให้จำเป็นต้องเอียงเข้าให้เอียงมากขึ้นเพื่อให้แก้วยังสามารถไหลตัวได้ ในจังหวะที่เปลี่ยนมุมการเทเนื้อแก้วจะไหลลงด้วยความเร็วมากกว่าปกติและกลับลดลงอีกครั้งทำให้ต้องปรับมุมในการเทเพิ่มมากขึ้นอย่างนี้เป็นวงจรไปเรื่อยๆ จนน้ำแก้วไหลออกจากเบ้าจนหมด เกิดเป็นโครงสร้างคล้ายท่อที่เป็นโพรงรี้วยาวของช่องว่างภายในแก้วและเมื่อแก้วเย็นตัวลงโครงสร้างเหล่านี้ยังคงสภาพอยู่ ทำให้ทองสามารถแพร่เข้าไปอยู่ในช่องว่างเหล่านี้ได้ จนเต็มและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรี้วยาวนี้จะเป็นตัวกำหนดสีของแก้ว Gold ruby glass ในบริเวณต่างๆเช่นหากบริเวณที่รี้วมีความกว้างน้อยจะเกิดเป็นสีแดง เมื่อใหญ่ขึ้นจะเป็นสีม่วง เมื่อใหญ่ขึ้นอีกจะมีสีฟ้า เมื่ออบแก้วที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g และใช้เวลาเพียงพอ


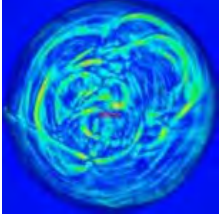

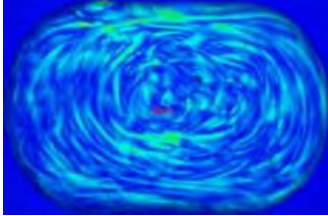
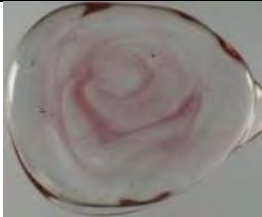
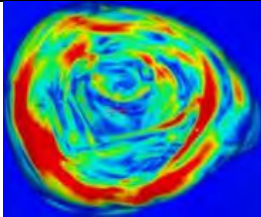
ทำการเทแก้วกลุ่มที่ 1 เพื่อทำการ Repeat ผลแก้วสูตรต่างๆที่เคยพบว่าเกิดสีแดงแบบ Self-striking ผลแสดงดังภาพที่ 4.29

สูตร c เทแบบ freeform		
สูตร c เทลงเบ้าแกรไฟต์		
สูตร 7 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที่ 600 °C 2 ชั่วโมง เทลงตรงกลางจุดเดียว		

ภาพที่ 4.29 แก้วกลุ่มที่ 1 เเทขึ้นรูปวิธีต่างๆเพื่อทดสอบสีที่เกิดขึ้น


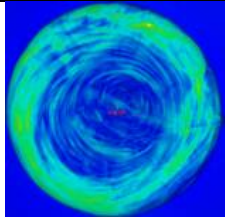

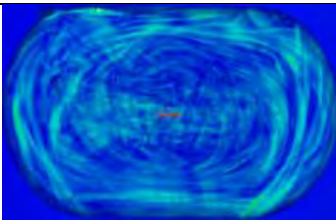

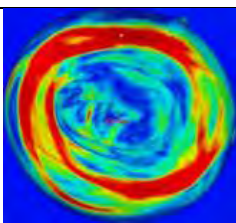
จากภาพที่ 4.29จะพบว่าเมื่อทำการหลอมซ้ำแก้วสูตร c ด้วยการเทแบบอิสระ และเทลงบนเบ้าแกรไฟต์อีกครั้ง และนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C แก้วที่ได้ใสและไม่เกิดสีแดง ในขณะที่

แก้วสูตร 7 เมื่อทำการหลอมซ้ำ และทดสอบวิธีเทลงตรงกลางจุดเดียว แทนการเทแบบวนเป็นก้นหอย แก้วที่ได้ยังคงให้สีแดงเช่นเดิม


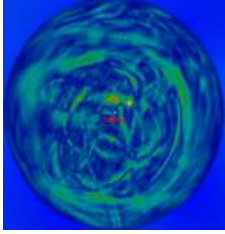

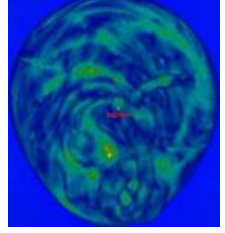

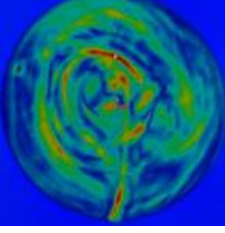
สูตร 3 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที เทลงตรงกลางจุดเดียว		
สูตร 3 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที เทลงแบบแกรไฟต์		
สูตร 3 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที เทแบบวนเป็นก้นหอย		

ภาพที่ 4.30 แก้วกลุ่มที่ 2 เทขึ้นรูปต่างกัน

ผลจากตารางที่ 4.9 เนื่องจากสูตร 9 ปริมาณสารตัวเติมคือ Au^0 อยู่ที่ระดับ 200 ppm, SeO_2 100 ppm, C 0.2%wt ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมให้ได้แก้วสีแดงและเมื่อนำไปวิเคราะห์พบว่า ดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร เมื่อคงอุณหภูมิที่ 700 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แต่เพื่อลดความเครียดที่เกิดในแก้วจะลดอุณหภูมิลงเหลือ 650 °C โดยเบื้องต้นแก้วสูตรนี้จะถูกนำมาศึกษาผลจากวิธีขึ้นรูปแตกต่างกันต่อสีที่เกิด ด้วยการอบอ่อนที่ 570 °C 30 นาทีก่อนแล้วนำไปผ่านความร้อนที่ 600 °C เพื่อให้เกิดสีแดงตามผลจากการศึกษาจลนศาสตร์ของกระบวนการ Self-striking ผลที่ได้คือแก้วเกิดเป็นสีแดงสม่ำเสมอ และความเค้นภายในมีความสม่ำเสมอเมื่อขึ้นรูปด้วยวิธีการเทลงตรงกลางที่จุดเดียวดังแสดงในภาพที่ 4.31

<p>สูตร 9 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 30 นาที เทลงตรงกลางจุดเดียว</p>		
<p>สูตร 9 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 30 นาที เทลงข้างแกรไฟต์</p>		
<p>สูตร 9 อบอ่อนที่ 570 °C 30 นาที 600 °C 30 นาที เทแบบวนเป็นก้นหอย</p>		

ภาพที่ 4.31 แก้วกลุ่มที่ 3 เติขึ้นรูปต่างกัน

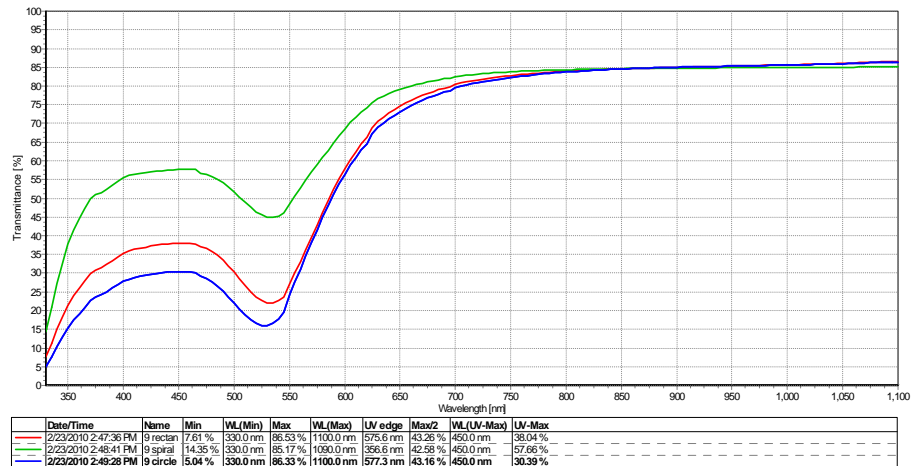
<p>สูตร 9 อบอ่อนที่ 650 °C 30 นาที 570 °C 30 นาที เทลงตรงกลางจุดเดียว</p>		
<p>สูตร 9 อบอ่อนที่ 650 °C 1 ชั่วโมง 570 °C 30 นาที เทลงตรงกลางจุดเดียว</p>		
<p>สูตร 9 อบอ่อนที่ 650 °C 2 ชั่วโมง 570 °C 30 นาที เทลงตรงกลางจุดเดียว</p>		

ภาพที่ 4.32 แก้วกลุ่มที่ 4 เทขึ้นรูปตรงกลางจุดเดียวเหมือนกัน

แก้วสูตรที่ 9 จะนำมาเทอีกครั้งโดยจุดประสงค์เพื่อเพิ่มความเข้มสี และเพิ่มความสม่ำเสมอของสีขึ้นด้วยข้อมูลที่ได้จากการศึกษาจลนศาสตร์ โดยการเทแก้วลงตรงกลางจุดเดียว ทั้งหมดสามชิ้น นำไปอบอ่อนที่ 650 °C ที่เวลาต่างๆกันตั้งแต่ 30 นาที เพิ่มขึ้น 1 ชั่วโมงและ 2 ชั่วโมงตามลำดับ เพื่อเพิ่มความเข้มสีแก้ว และลดริ้วที่ไม่สม่ำเสมอให้หายไปดังแสดงในภาพที่ 4.32 จากภาพการกระจายตัวของความเค้นแสดงดังภาพที่ 4.31 แถบแดงในแก้วสัมพันธ์กับบริเวณที่เป็นสีเขียวและสีน้ำเงินในภาพ บริเวณเหล่านี้มีความเค้นในช่วง 0.7 – 1.3 MPa

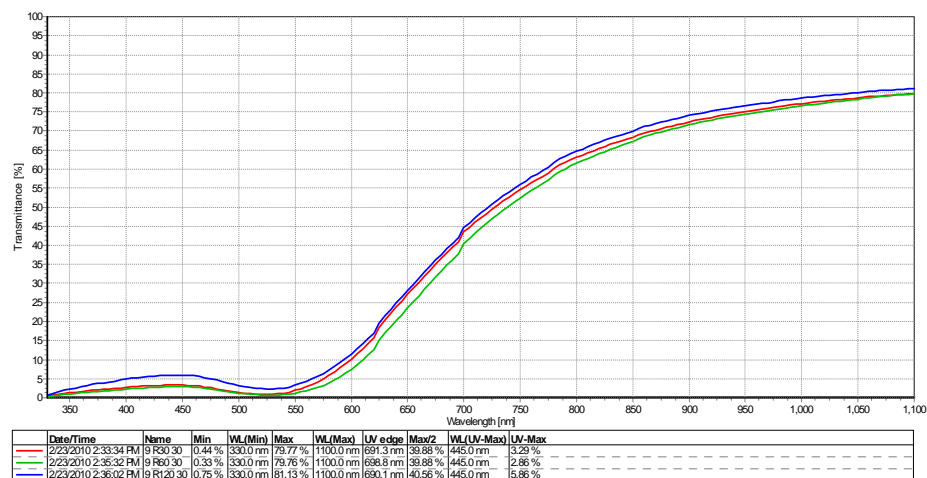
4.4.2. การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนพลาสมอนของแก้วสีแดง

จากการวัดค่าสีแก้วสูตร 9 (Au^0 200 ppm SeO_2 100 ppm C 0.2 % wt) ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที ด้วย UV-Vis Spectrophotometer แสดงดังภาพที่ 4.33-4.35



ภาพที่ 4.33 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที

จากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ พบว่าแก้วที่ขึ้นรูปด้วยการเทเป็นก้นหอยมีการ Shift ของ Transmission peak ไปทางด้านที่ความยาวคลื่นมากขึ้นเป็น 540 นาโนเมตร และพบว่าแก้วขึ้นรูปด้วยวิธีเทลงตรงกลางจุดเดียวมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 530 นาโนเมตรที่มากกว่าวิธีการขึ้นรูปอื่นๆ เมื่อพบว่าแก้วที่ได้จากวิธีการเทแบบเทลงตรงกลางจุดเดียวให้สีที่สม่ำเสมอและมีความเค้นภายในสม่ำเสมอจึงนำแก้วสูตร 9 ที่เทลงตรงกลางจุดเดียวมาแปรเปลี่ยนตารางการลดอุณหภูมิของการหลอม สเปกตรัมการส่องผ่านของแก้วสูตร 9 เหล่านี้แสดงตามภาพที่ 4.34

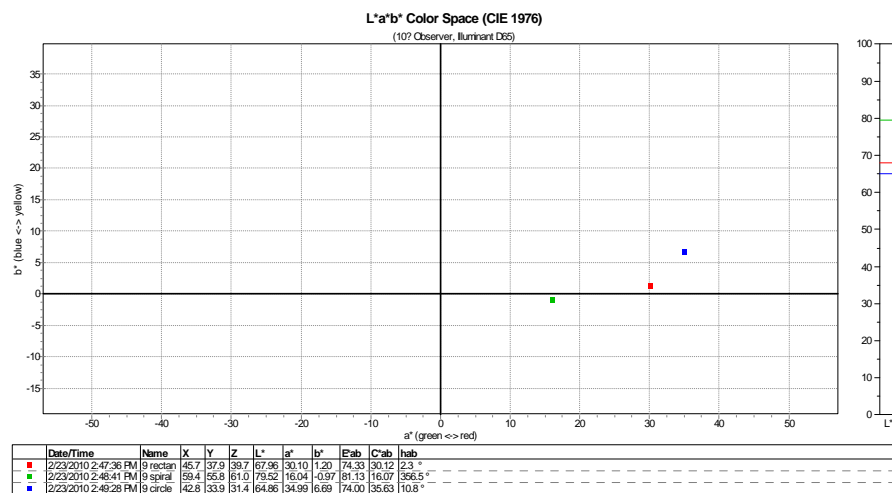


ภาพที่ 4.34 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเทลงตรงกลาง และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 650 °C 30 นาที, 1, 2 ชั่วโมง และ 570 °C 30 นาที

จากสเปกตรัมการส่องผ่านที่ได้พบว่าพีคการดูดกลืนพลาสมอนของแก้วทั้งสามชิ้นมีค่าใกล้เคียงกันอย่างมากอยู่ที่ประมาณ 530 นาโนเมตรและเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านก็ใกล้เคียงกันอย่างมากเป็นผลให้สีที่ปรากฏมีเฉดใกล้เคียงกันมากเมื่อมองด้วยตาเปล่า

4.4.3. วัดค่า $L^*a^*b^*$

ภาพตำแหน่งค่าสีของแก้วสูตรต่างๆ ใน $L^*a^*b^*$ Color Space แสดงดังภาพที่ 4.35



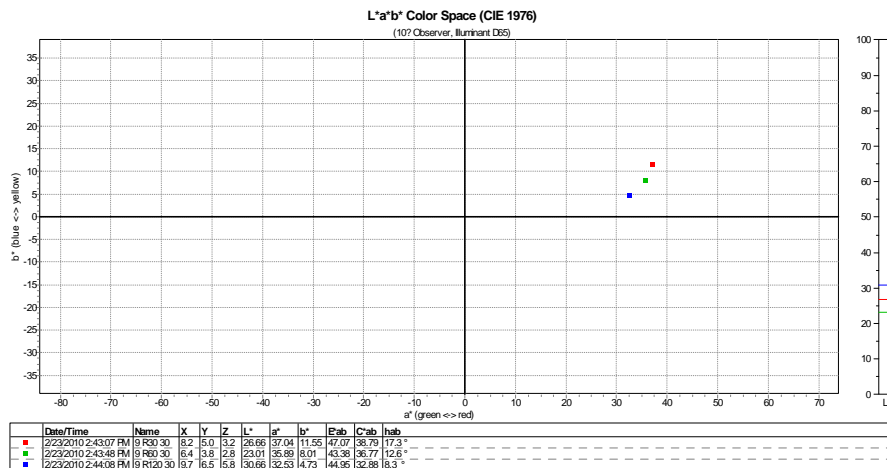
ภาพที่ 4.35 ค่า $L^*a^*b^*$ แก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570°C 30 นาที

โดยผลการศึกษาค่า $L^*a^*b^*$ แก้วทั้ง 3 ชิ้น ที่ขึ้นรูปแตกต่างกัน 3 วิธีแสดงดังตารางที่ 4.11 ตารางที่ 4.11 ค่า L^*,a^*,b^* ของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ

สูตร	ลักษณะการขึ้นรูป	ภาวะการอบอ่อน	L^*	a^*	b^*	สีที่ปรากฏ
9	เบ้าแกรไฟต์	570°C 30 นาที	67.96	30.10	1.20	ชมพูอมม่วง
9	เทวนเป็นก้นหอย	570°C 30 นาที	79.52	16.04	-0.97	แดงเป็นริ้ว
9	เทลงตรงกลางจุดเดียว	570°C 30 นาที	64.86	34.99	6.69	แดง

แก้วที่เพิ่มขึ้นรูปในเบ้าแกรไฟต์แทนด้วยจุดสีแดงในภาพ เพิ่มขึ้นรูปแบบวนเป็นก้นหอยแทนด้วยจุดสีเขียวในภาพ เทลงตรงกลางจุดเดียวแทนด้วยจุดสีน้ำเงินในภาพ

โดยผลการศึกษาค่า $L^*a^*b^*$ แก้วทั้ง 3 ชั้น ที่ขึ้นรูปแบบเดียวกันและปรับปรุงภาวะในการหลอมให้มีการคงอุณหภูมิที่ Striking temperature ที่เวลาต่างๆก่อนอบอ่อนที่ $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที ตำแหน่งค่าสีของแก้วต่างๆใน $L^*a^*b^*$ Color Space แสดงดังแสดงดังภาพที่ 4.36



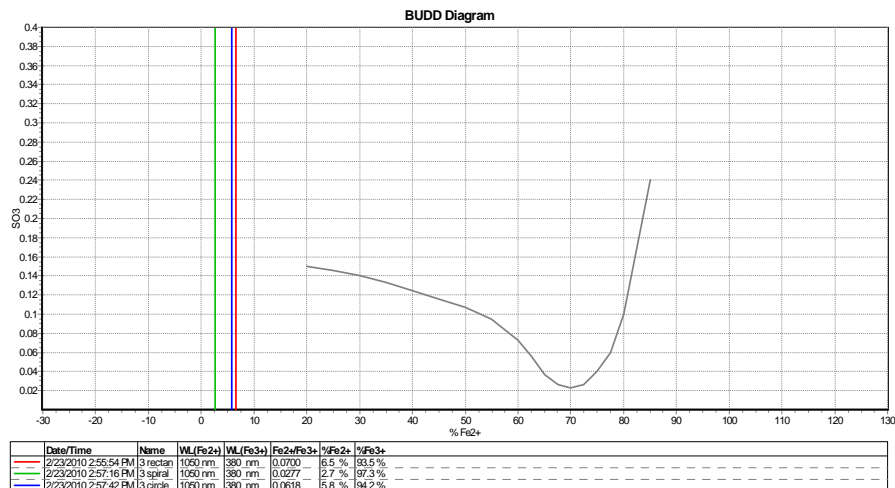
ภาพที่ 4.36 ค่า $L^*a^*b^*$ แก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเทลงตรงกลาง และอบอ่อนที่อุณหภูมิ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที, 1, 2 ชั่วโมง และ $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที

โดยแก้วที่เทลงตรงกลางจุดเดียวและให้ความร้อนที่ Striking Temperature ที่อุณหภูมิ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที แทนด้วยจุดสีแดงในภาพเทลงตรงกลางจุดเดียวและอบอ่อนที่อุณหภูมิ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 ชั่วโมง แทนด้วยจุดสีเขียวในภาพ เทลงตรงกลางจุดเดียวและให้ความร้อนที่ Striking Temperature ที่อุณหภูมิ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 ชั่วโมง แทนด้วยจุดสีน้ำเงินในภาพ โดยผลการศึกษาค่า $L^*a^*b^*$ แก้วทั้ง 3 ชั้น ที่ขึ้นรูปด้วยการเทลงตรงกลางเหมือนกันแต่เปลี่ยนภาวะการอบอ่อนแสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ค่า L^* , a^* , b^* ของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเทลงตรงกลางเหมือนกัน ภายใต้ภาวะการอบอ่อนต่างกัน

สูตร	ลักษณะการขึ้นรูป	ภาวะการอบอ่อน	L^*	a^*	b^*	สีที่ปรากฏ
9	เทลงตรงกลางจุดเดียว	650 °C 30 นาที 570 °C 30 นาที	26.66	37.04	11.55	แดงอมม่วง
9	เทลงตรงกลางจุดเดียว	650 °C 1 ชั่วโมง 570 °C 30 นาที	23.01	35.89	8.01	แดงอมม่วง
9	เทลงตรงกลางจุดเดียว	650 °C 2 ชั่วโมง 570 °C 30 นาที	30.66	32.53	4.73	แดงอมม่วง

4.4.4. ผลการศึกษา Redox ในแก้ว



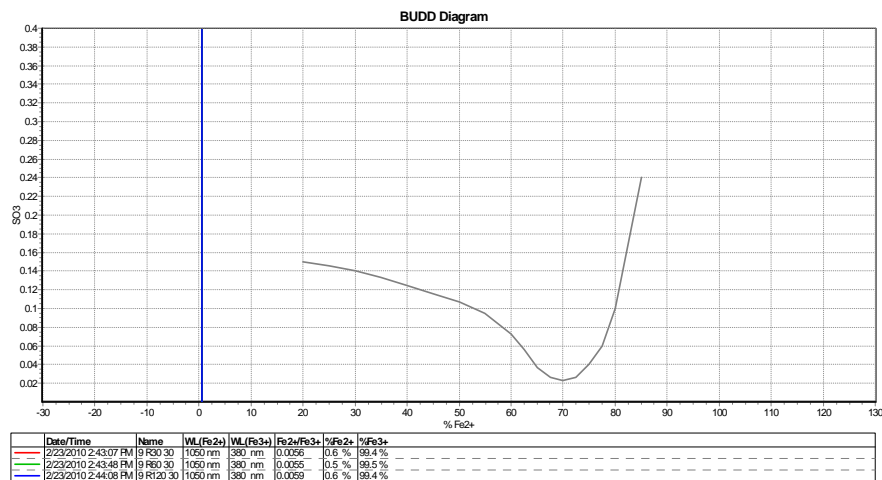
ภาพที่ 4.37 BUDD Diagram แก้วสูตร 3 ขึ้นรูปแตกต่างกันอบอ่อนที่ 570 °C

จากการศึกษา Redox ของแก้วสูตร 3 ที่ขึ้นรูปต่างกัน และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที แสดงดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 แก้วสูตร 3 ที่ขึ้นรูปต่างกัน และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C 30 นาที และปริมาณเปอร์เซ็นต์ Fe³⁺ ในแก้ว

สูตร	ลักษณะการขึ้นรูป	ภาวะในการอบ อ่อน	% Fe ²⁺	% Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	สีที่ ปรากฏ
3	เทลงในเบ้าแกรไฟต์	570 °C 30 นาที	6.5	93.5	0.0700	ใส
3	เทวนเป็นก้นหอย	570 °C 30 นาที	2.7	97.3	0.0277	ใส
3	เทลงตรงกลางจุดเดียว	570 °C 30 นาที	5.8	94.2	0.0618	ริ้วสีม่วง

แก้วที่มีปริมาณ Fe³⁺ มากที่สุดคือแก้วสูตร 3 ขึ้นรูปด้วยวิธีเทวนเป็นก้นหอย



ภาพที่ 4.38 BUDD Diagram แก้วสูตร 9 ขึ้นรูปแบบเทลงตรงกลาง อบอ่อนที่ 650 °C 30 นาที, 1, 2 ชั่วโมง และ 570 °C 30 นาที

จากการศึกษา Redox ของแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปแบบเทลงตรงกลาง และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 650 °C 30 นาที, 1, 2 ชั่วโมง และ 570 °C 30 นาที แสดงดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 แก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปแบบเทลตรงกลาง และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 650 °C 30 นาที, 1, 2 ชั่วโมง และ 570 °C 30 นาทีและปริมาณเปอร์เซ็นต์ Fe³⁺ ในแก้ว

สูตร	ลักษณะการเท ขึ้นรูป	ภาวะในการอบอ่อน	% Fe ²⁺	% Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	สีที่ ปรากฏ
9	เทลตรงกลาง จุดเดียว	650 °C 30 นาที 570 °C 30 นาที	0.6	99.4	0.0056	แดงอม ม่วง
9	เทลตรงกลาง จุดเดียว	650 °C 1 ชั่วโมง 570 °C 30 นาที	0.5	99.5	0.0055	แดงอม ม่วง
9	เทลตรงกลาง จุดเดียว	650 °C 2 ชั่วโมง 570 °C 30 นาที	0.6	99.4	0.0059	แดงอม ม่วง

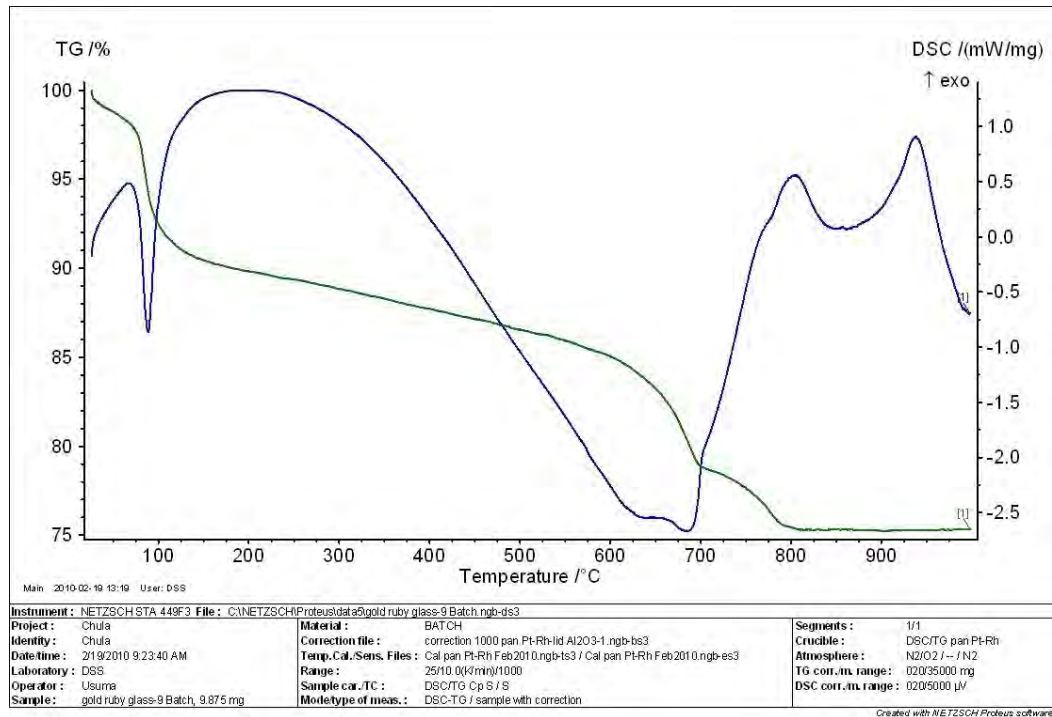
แก้วที่มีปริมาณ Fe³⁺ จากมากที่สุดคือแก้วสูตร 9 ที่ขึ้นรูปแบบเทลตรงกลาง และ striking ที่อุณหภูมิ 650 °C 1 และอบอ่อน 570 °C 30 นาที

เป็นผลจากการควบคุมการขึ้นรูปและองค์ประกอบทางเคมีแต่แปรเปลี่ยนแค่ระยะเวลาในการอบอ่อน

จากการทดลองทั้งหมดพบว่าแก้วที่หลอมทั้งหมดมีเหล็กในรูป Fe³⁺ เป็นส่วนใหญ่ซึ่งหมายความว่าเหล็กได้ถูกใช้ในการรีดิวซ์ของเงินเกือบหมดในระหว่างการหลอมแก้วและเย็นตัว และแก้วต้องการการอบอ่อนเพิ่มเพื่อให้ได้สีแดง⁽⁸⁾ และสภาวะที่เหมาะสมในการอบอ่อนแก้วที่สุดคือปล่อยให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิ 650 °C 1 ชั่วโมงและ 570 °C 30 นาที ซึ่งทำให้ได้เหล็กที่อยู่ในรูป Fe³⁺ มากที่สุดในบรรดาแก้วที่เกิดสีต่างๆทุกชิ้น และได้เป็นชิ้นงานที่มีสีแดงเข้มสม่ำเสมอที่สุดและไม่มีริ้วแดงอีกต่อไป

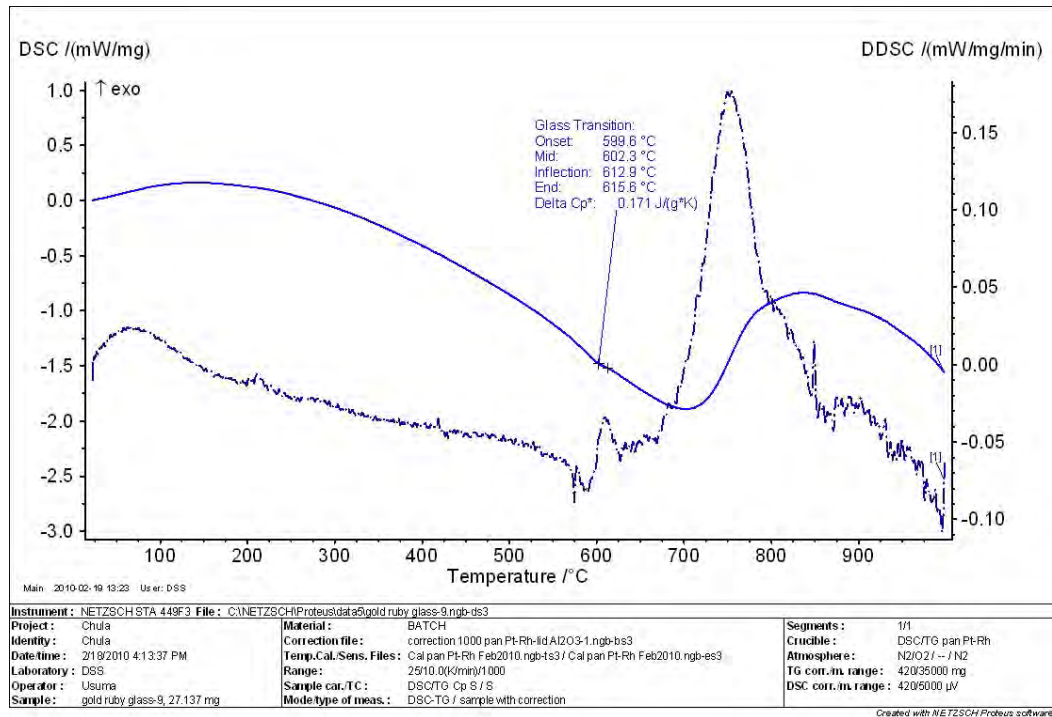
4.4.5. ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนในแก้วด้วยเทคนิค DSC/TG

จากการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของผลวัสดุคืบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Thermogravimetry (TG) ผลแสดงดังภาพที่ 4.39



ภาพที่ 4.39 ผล DSC/TG ของผงวัตถุดิบแก้วสูตร 9

โดย TG แสดงด้วยเส้นสีเขียว พบการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิ 100 °C จากการระเหยออกไปของน้ำในผงวัตถุดิบ และในช่วงอุณหภูมิ 500 -700 °C เกิดการหลอมเหลวของ Pb_3O_4 และสลายตัวอีกครั้งที่ 700-800 °C จากการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอเนต



ภาพที่ 4.40 ผล DSC/TG ของผงแก้วสูตร 9 ที่หลอมแล้ว

จากผลการพิจารณาผล DSC/TG ของผงแก้วสูตร 9 ที่หลอมแล้ว พบว่าการเปลี่ยนแปลงความชื้นเมื่ออุณหภูมิใกล้เคียงกับการเกิด Striking ไม่พบการเปลี่ยนแปลงความชื้นบริเวณอุณหภูมิ 650 และ 700 °C

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1. สรุปผลการวิจัย

ส่วนที่ 1 การเตรียมและการวิเคราะห์สูตรแก้วตั้งต้น (Base glass) พบว่าแก้วที่ได้มี glass transition temperature อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 547°C ดังนั้น อุณหภูมิสำหรับการอบอ่อนควรจะอยู่ประมาณ 570°C

ส่วนที่ 2 การทดลองเบื้องต้นเพื่อศึกษาปริมาณสารตัวเติมที่เหมาะสมเพื่อให้ได้แก้วสีแดงทับทิมจากทองชนิด self-striking พบว่า เพื่อตรวจสอบผลของปริมาณคาร์บอนต่อสีของแก้วสีแดง จะพบว่าเมื่อมีการเติม SeO_2 ปริมาณ 50 ppm ต้องเติม C อย่างต่ำ 0.1 %wt เมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.15 และ 0.2 %wt สีแดงจะซีดลง แก้วสูตรที่แดงที่สุดคือแก้วสูตร Au^0 200 ppm, SeO_2 50 ppm, C 0.1 %wt

ส่วนที่ 3 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อการเกิดสีในแก้วสีแดงทับทิมจากทอง พบว่าเมื่ออบอ่อนแก้วที่ 570°C แก้วสูตร 3 และ 5 ปรากฏสีแดงแบบเซฟต์สไตรกิง โดยในสูตรที่ 3 ไม่มีการเติม C ดังนั้น Se มีอิทธิพลต่อการเกิด Self-striking มากกว่า C

ส่วนที่ 4 ผลของอุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อนต่อสีที่เกิดขึ้นใน Gold ruby glass พบว่าแก้ว gold ruby นั้นสามารถเกิดเป็นสีอื่น ได้นอกจากสีแดง ได้แก่สีม่วงอำมหิต สีครามอมเทา สีน้ำเงิน และแดงเข้มอมน้ำตาล ซึ่งแต่ละสีที่เห็นมีฟิสิกการดูดกลืนที่คนละตำแหน่งความยาวคลื่นแสง และให้ค่า $L^*a^*b^*$ ที่แตกต่างกัน การจะอบอ่อนแก้วให้ได้สีแดงที่ต้องการแม้อุณหภูมิจะเหมาะสมแต่ยังต้องการการควบคุมเวลาที่ใช้อบอ่อนอย่างเข้มงวดเพื่อไม่ให้สีผิดเพี้ยนไป

ส่วนที่ 5 ผลของลักษณะการเทแก้วต่อสีของแก้วสีแดงทับทิมจากทอง พบว่าวิธีการเทให้แก้วที่มีระดับความเครียดภายในตัวอย่างสม่ำเสมอคือการเทลงตรงกลางที่จุดเดียว หากแก้วที่เทยังคงเกิดริ้วสีที่ไม่สม่ำเสมอ ให้เพิ่มอุณหภูมิไปที่อุณหภูมิที่มีการ Striking เป็นระยะเวลา 30 นาที แล้วจึงลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิสำหรับอบอ่อนเป็นเวลา 30 นาที ริ้วสีที่ไม่สม่ำเสมอสามารถกำจัดออกไปได้

การเตรียมแก้วสีแดงด้วยการวิธีการเติมทองคำในรูปทองคำเปลวให้หลอมลงไปพร้อมกันกับผงวัตถุดิบ และสารตัวเติมนั้นพบว่า สามารถเกิดแก้วที่มีสมบัติ Self-striking ได้ โดยสารตัวเติมที่มีอิทธิพลหลักต่อการเกิดสีในแก้วคือซีลีเนียมไดออกไซด์ มากกว่า C เนื่องจากซีลีเนียมไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ด้วย ตัวซีลีเนียมเองก็มีสถานะออกซิเดชันที่มีสีชมพูอีกด้วย และสถานะอื่นๆ ก็มีคุณสมบัติในการฟอกสีแก้วให้ใสและขับให้สีแดงจากทองเห็นได้เด่นชัดมากขึ้น ดังนั้นแม้ว่าซีลีเนียมไดออกไซด์จะอยู่ในสถานะออกซิเดชันใดล้วนส่งเสริมต่อการเกิดสีแดงที่คืนในแก้วทั้งสิ้น

จากการแปรเปลี่ยนปริมาณสารตัวเดิมโดยคงที่ปริมาณทองคำ และซิลิเนียมไดออกไซด์ แต่แปรเปลี่ยนปริมาณคาร์บอน กลับพบว่าเมื่อแก้วอยู่ในสภาวะที่มีคาร์บอนกึ่งเคลือบอย่างมากรุนั้นจะส่งผลเสียต่อการเกิดสีแดง เพราะแก้วจะมีเจดสีแดงที่อ่อนลง เมื่อทำการคัดเลือกเจดที่แดงเข้มมาแปรเปลี่ยนปริมาณอีก 21 สูตรพบว่าแก้วส่วนใหญ่ไม่ปรากฏสีแดงเมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิ 570 °C เป็นเวลา 30 นาที แต่แก้วส่วนใหญ่จะใส มีเพียง 2 สูตรที่เกิดสีชมพูได้แก่สูตรที่ 3 และ สูตรที่ 5

หลังจากการศึกษาจลนศาสตร์ของการ Striking พบว่าแก้วหลายสูตรยังมีศักยภาพในการเกิดสีเมื่อได้รับความร้อนอีกครั้ง จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดสีแดงในแก้วด้วยการตรวจวัดการดูดกลืนแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer ควบคุมกับการให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 0 – 300 นาที ทำให้ได้แก้วที่มีการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นใกล้เคียงกับ gold ruby glass คือ 530 nm

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนแก้วต่อสีที่เกิดของแก้วนั้น เห็นได้อย่างชัดเจนของการเกิดสีไม่เพียงประสงค์ได้แก่สีม่วง และสีฟ้าอมเทาหรือสีน้ำเงิน และรอยแตกร้าว ซึ่งปัญหาจากภาวะทางความร้อนที่ไม่เหมาะสมต่อแก้วทั้งสิ้น และพบว่าแก้วชนิดนี้มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดสีแดงแคบเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นประมาณ 20°C แก้วจะมีความเครียดภายในสะสมขึ้นและทำให้แก้วแตกได้ง่ายและสีที่ได้ก็ผิดเพี้ยนและไม่สม่ำเสมอ

จากการศึกษากลไกการเกิดสีให้ละเอียดขึ้นด้วยการศึกษาจลนศาสตร์ทำให้ทราบถึงอุณหภูมิที่เกิดสีแดงที่แน่นอน จึงทำการเลือกสูตรที่มีปริมาณซิลิเนียมที่เหมาะสม และให้สีแดงที่มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นใกล้เคียง 520 นาโนเมตร คือแก้วสูตร 9 เป็นตัวแทนในการศึกษาอิทธิพลอื่นๆที่มีผลต่อสีของแก้วได้แก่ ความเครียดที่เกิดจากความร้อน และความเครียดที่เกิดขึ้นจากการขึ้นรูป พบว่ามีความจำเป็นมากที่ต้องคำนึงถึงลักษณะการขึ้นรูปเนื่องจากพบว่าวิธีที่ไม่สม่ำเสมอขึ้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับลักษณะการไหลตัวของแก้ว ถ้าปล่อยให้แก้วไหลตัวอย่างสม่ำเสมอทุกทิศทางจะทำให้ได้แก้วที่มีรีวิวสีสม่ำเสมอและความเครียดภายในสม่ำเสมอ เมื่อแก้วเหล่านั้นได้รับความร้อนอีกครั้งแก้วที่มีความเครียดภายในไม่สม่ำเสมอจะเกิดสีแดงขึ้นอย่างไม่สม่ำเสมอคือบางบริเวณจะไม่สามารถเกิดสีแดงได้เลย แต่ถ้าบริเวณใดเกิดสีได้ก็จะกลายเป็นสีม่วงไม่ใช่สีแดง ในขณะที่แก้วที่ขึ้นรูปแล้วมีความเครียดสม่ำเสมอเมื่อผ่านการให้ความร้อนจะสามารถเกิดสีเข้มขึ้นได้เท่าๆกันทั่วทั้งชิ้นแม้สีจะไม่ใช่สีที่ต้องการก็ตาม และวิธีที่ไม่สม่ำเสมอจะหายไปจากการศึกษาพื้นฐานของอนุภาคทองคำในแก้วด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทั้งสองประเภทได้แก่ ชนิดส่องกราด และส่องผ่าน พบว่าเป็นไปด้วยความยากลำบากในการตรวจวัดลักษณะพื้นฐานของอนุภาคทองคำในแก้วเนื่องจากปริมาณของทองในแก้วนั้นต่ำในระดับ ppm โดยแก้วสูตรที่มีความเหมาะสมต่อการเกิด Self-striking ที่สุดคือแก้วสูตรที่ 9 มีปริมาณ Au⁰ 200 ppm, SeO₂ 100 ppm, C 0.2 %wt หลอมในเบ้าอะลูมินาที่ 1500 °C 2 ชั่วโมง เทลงตรงกลางเป็นจุดเดียวบน Hot

plate อบอ่อนที่อุณหภูมิที่เกิดการ Striking คือ 650°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและ อบอ่อนได้ความเครียดที่ 570°C 30 นาที ได้เป็นแก้วสีแดงที่มีความสม่ำเสมอของสีเท่ากันทั้งชิ้นงาน

5.2. ข้อเสนอแนะ

ในการทดลองนี้สามารถพัฒนาและปรับปรุงสำหรับงานวิจัยในระดับต่อไปได้โดย ศึกษาอิทธิพลของการขึ้นรูปจริงของแก้วในโรงงานอุตสาหกรรมต่อสีที่เกิด ควบคู่กับการศึกษาจลน์ศาสตร์ของการเกิดสีเพื่อใช้ควบคุมสภาวะทางความร้อน

รายการอ้างอิง

- (1) Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. Gold Bulletin 40 (2007): 270-277.
- (2) Lafait, J., Berthier, S., Andraud, C., Reillon, V., Boulenguez, J. Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in glass. Comptes Rendus Physique 10 (2009): 649-659.
- (3) A.Weyl, W. COLOURED GLASSES in The difference Types of Gold-containing Glasses. pp.392. UK, Don Valley House, Savile Street East: Society of Glass technology, 1999.
- (4) Rao, P., Doremus, R. Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass. Journal of Non-Crystalline Solids 203 (1996): 202-205.
- (5) Haslbeck, S., Martinek, K. P., Stievano, L., Wagner, F. E. Formation of gold nanoparticles in gold ruby glass: The influence of tin. Hyperfine Interactions 165 (2005): 89-94.
- (6) Wagner, F. E., Haslbeck, S., Stievano, L., Calogero, S., Pankhurst, Q. A., Martinek, P. Before striking gold in gold-ruby glass. Nature 407 (2000): 691-692.
- (7) Parish, R. V. Gold and Mossbauer spectroscopy. The use of gold-197 Mossbauer spectroscopy to characterize gold compounds. Gold bulletin 15 (1982): 51-63.
- (8) C. Stålhandske, T. B., B. Jonson. Gold ruby glass: influence of iron and selenium on their colour. Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A (2006): 114.
- (9) Jitwatcharakomol, T. Optimization and Control of Selenium Chemistry and Color in Flint Glass Melts. Doctoral Dissertation, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, Aachen, Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen University, 2005.
- (10) B.K.Banerjee. colloidal coloured silica glass. Proc. Nat. Inst. Sci 19 (1953): 491-493.
- (11) Different sizes of colloidal gold particles[Online].
Available from: http://www.ansci.wisc.edu/facstaff/Faculty/pages/albrecht/albrecht_web/Programs/microscopy/images/cAu%20different%20sizes%20small.jpg
- (12) The same gold nanoparticles shown in transmitted light and reflected light[Online].
Available from: <http://www.primidi.com/2005/03/04.html>
- (13) Charles P.Poole, J. F. J. O. Introduction to nanotechnology. United state of America :A Wiley- Interscience Publication, 2003.

- (14) วิรุพห์ สายคณิต. ทฤษฎีควอนตัม. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- (15) Liz-Marzán, L. M. Nanometals formation and color. materials today 7 (2004): 26-31.
- (16) Tweney, R. D. Discovering Discovery: How Faraday Found the First Metallic Colloid Perspectives on Science 14 (2006): 98.
- (17) Thompson, D. Michael Faraday's Recognition of Ruby Gold: the Birth of Modern Nanotechnology. Gold Bulletin 40 (2007): 267.
- (18) John Chandler, T. G., and Nicola Robinson. the nucleation and growth of gold nanoparticle IVD Technology Magazine (2000):
- (19) COLOR AND FINENESS OF PARTICLE COMPARISON[Online]. Available from: <http://www.canadiancolloids.com/img/angstroms.gif>
- (20) Weiser, H. B. Inorganic Colloid Chemistry -Volume I: The Colloidal Elements. Forbes Press, 2007.
- (21) A.Weyl, W. COLOURED GLASSES in The basic Types of Gold-Dispersion in Glasses. pp.395. UK, Don Valley House, Savile Street East: Society of Glass technology, 1999.
- (22) Kang, S. K., Choi, I., Lee, J., Kim, Y., Yi, J. Investigation on shape variation of Au nanocrystals. Current Applied Physics 8 (2008): 810-813.
- (23) Porstendorfer, J., Berg, K. J., Berg, G. Calculation of extinction and scattering spectra of large spheroidal gold particles embedded in a glass matrix. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 63 (1999): 479-486.
- (24) Qian, X. H., Park, H. S. The influence of mechanical strain on the optical properties of spherical gold nanoparticles. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 58 (2010): 330-345.
- (25) Sheng, J. W., Kadono, K., Yazawa, T. Nanosized gold clusters formation in selected areas of soda-lime silicate glass. Journal of Non-Crystalline Solids 324 (2003): 295-299.
- (26) Stålhandske, C., Gold ruby an environmental friendly red colour in Annual meeting in Copenhagen, Denmark, 2005.
- (27) Kido, L. Kinetics of the colour development development around Tg-region in gold-ruby glasses. INTERNATIONAL COMMISSION ON GLASS (2006):

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลการตรวจวัดดัชนีหักเหของแก้ว gold ruby glass






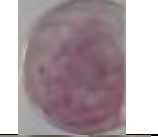






ตาราง ก ดัชนีหักเหของแก้วสูตรต่างๆ

No	Au ⁰	SeO ₂	C	Refractive index
1	250	200	0	1.5350
2	200	200	0.10	1.5360
3	300	150	0	1.5375
4	250	150	0.10	1.5335
5	200	150	0.15	1.5350
6	350	100	0	1.5360
7	300	100	0.1	1.5350
8	250	100	0.15	1.5355
9	200	100	0.2	1.5360
10	400	50	0	1.5355
11	350	50	0.1	1.5340
12	300	50	0.15	1.5365
13	250	50	0.2	1.5230
14	200	50	0.25	1.5290
15	450	0	0	1.5330
16	400	0	0.1	1.5280
17	350	0	0.15	1.5645
18	300	0	0.2	1.5260
19	250	0	0.25	1.5350
20	200	0	0.3	1.5365
21	200	250	0	1.5360

ภาคผนวก ข

ผลของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อสีของแก้ว

ในการทดลองเบื้องต้นนั้นจากการทดลองหลอมแก้ว มีการพบว่า SeO_2 มีอิทธิพลในการเกิดสีแดงมากกว่าคาร์บอนเนื่องจากพบว่าสูตรที่ 3 แม้จะไม่มีการเติมคาร์บอนเลยก็สามารถเกิดเป็นสีแดงได้ และพบว่าแก้วสีแดงมีความไวต่ออุณหภูมิในการอบอ่อนมาก อุณหภูมิที่เกิน T_g ไป 20-50 องศา มีผลต่อการเปลี่ยนสีแดงกลายเป็นสีม่วง หรือแดงเป็นใส ใสเป็นแดง อย่างมีนัยสำคัญ และยังทำให้แก้วแตกอีกด้วย พบว่าแก้วสีแดงแต่ละสูตรจะมีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดสีอยู่ในช่วงแคบๆ ประมาณ 20°C และแก้วชนิดนี้ไม่มีความทน Thermal shock ผลของการแปรเปลี่ยนอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อสีของแก้วแสดงดังภาพ

สูตร	550 °C 30 นาที	570 °C 30 นาที	600 °C 30 นาที	หมายเหตุ
1			-	แดงกลายเป็นใสและแตก
2			-	ใสกลายเป็นแดงและแตก
3			-	ใสกลายเป็นม่วง-
14			-	แดงกลายเป็นใส
4	-			ใสและแตกกลายเป็นม่วง
5	-			แดงกลายเป็นใส

ผลของอุณหภูมิในการอบอ่อนต่อสีของแก้ว

ภาคผนวก ค

ผล XRF ทองคำเปลว

Chemical Formula	Concentration
MgO	10.17%
SiO ₂	18.54%
P ₂ O ₅	1.05%
CaO	0.58%
Pd	7.02%
Ag	4.07%
Au	58.58%

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเมธีกุล เจียรวัฒนานนท์ เกิดวันที่ 20 มิถุนายน พ.ศ. 2528 ที่โรงพยาบาลพญาไท 1 จังหวัดกรุงเทพ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิตจากภาควิชาวัสดุศาสตร์แขนงวิชาเซรามิกและวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2550 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในปี 2553

ในระหว่างการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษานั้น ได้มีโอกาสไปนำเสนอผลงานทางวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการนานาชาติทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งมหาวิทยาลัยคันทันไซประจำปี 2009 ระหว่างวันที่ 23-25 ตุลาคม พ.ศ. 2552 จัดโดย มหาวิทยาลัยคันทันไซ ณ เมืองโอซาก้า ประเทศญี่ปุ่น นำเสนอผลงานแบบ Oral presentation ในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 35 จัดโดย มหาวิทยาลัยบูรพา ระหว่างวันที่ 15-17 ตุลาคม 2552 ,ในการประชุมวิชาการว่าด้วยความร่วมมือด้าน Mathematic and Physical Sciences Graduate Congress ครั้งที่ 5 จัดโดย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระหว่างวันที่ 7 – 9 ธันวาคม พ.ศ. 2552 และในงานสัมมนา The 10th ESG-Conference and 84th DGG Meeting in Magdeburg จัดโดยสมาคมแก้วเยอรมนี ณ เมืองแม็กเดอบวร์ก ประเทศเยอรมนี ระหว่างวันที่ 30 พฤษภาคม – 2 มิถุนายน 2553